

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

ESTUDO DA ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10  
E DA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA  
A OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS ÁCIDOS

CURITIBA

2018

LUÍS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA

ESTUDO DA ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10  
E DA TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA  
A OBTENÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEOS ÁCIDOS

Tese apresentada como requisito parcial à  
obtenção de grau de Doutor. Área de  
concentração: Engenharia e Ciência dos  
Materiais, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE.  
Setor de Tecnologia, Universidade Federal do  
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych  
Coorientador: Prof. Dr. Marcos L. Corazza

CURITIBA

2018

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K16e

Kanda, Luís Ricardo Shigueyuki

Estudo da esterificação catalisada por montmorilonita k10 e da transesterificação catalisada por glicerolato de zinco para a obtenção de biodiesel a partir de óleos ácidos / Luís Ricardo Shigueyuki Kanda. – Curitiba, 2018.

Tese - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2018.

Orientador: Fernando Wypych. - Coorientador: Marcos Lúcio Corazza

1. Biodiesel. 2. Esterificação. 3. Transesterificação. 4. Cinética química. 5. Óleo de soja. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Corazza, Marcos Lúcio. VI. Título.

CDD: 665.37

Bibliotecária: Vanusa Maciel - CRB - 9/1928



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **LUIS RICARDO SHIGUEYUKI KANDA** intitulada: **Estudo da esterificação catalisada por montmorilonita K10 e da transesterificação catalisada por glicerolato de zinco para a obtenção de biodiesel a partir de óleos ácidos.**, após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APPROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 21 de Setembro de 2018.

  
MARCOS LÚCIO CORAZZA  
Presidente da Banca Examinadora

  
ALEXANDRE FERREIRA SANTOS  
Avaliador Externo

  
PEDRO HENRIQUE HERMES DE ARAUJO  
Avaliador Externo

  
LÚCIO CARDOZO FILHO  
Avaliador Externo

  
CLAUDINEY SOARES CORDEIRO  
Avaliador Externo

*Dedico este trabalho aos meus pais Luiz e Glória e  
à minha noiva Mariana, pela dedicação, incentivo e  
paciência durante o desenvolvimento deste trabalho.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, prof. Dr. Fernando Wypych, e ao meu coorientador, prof. Dr. Marcos L. Corazza, pela amizade, paciência, suporte e por todos os ensinamentos, que tornaram possível a realização deste trabalho.

Aos meus pais Luiz e Glória, minhas irmãs Mariliz, Anelize e Mariane, meus cunhados Edison, Herbert e Gustavo e meu sobrinho afilhado Felipe. Eu poderia agradecer à minha família ao longo de toda esta seção e mesmo assim não seria suficiente.

À minha noiva Mariana, e à família dela, com os quais convivo desde a época do mestrado e que por diversas vezes me incentivaram a seguir em frente.

Aos amigos de longa data Alexandro, Hector, Leandro e Thiago pelos momentos de descontração ao longo desta caminhada.

Aos bolsistas de iniciação científica Francisco Paes e Guilherme Panini, com os quais trabalhei diretamente, pela amizade e boa vontade em ajudar, aprender e (também) ensinar.

Aos amigos de UFPR, colegas de laboratório, RU, café e conversas sérias ou não tão sérias Alexis Escorsim, Aline Andreza, Amanda Guedes, Ana Luiza Christofis, Anderson Cantelli, Bruno Veiga, Damian López, Daniela Sampaio, Eriel Forville, Estela Gelinski, Gustavo Batista, Henrique Bortolaz, João Dagostin, Julia Trancoso, Kallynca Carvalho, Karen Mantovani, Laís Koop, Luana Almeida, Lucas Tavares, Natália Cirillo, Paloma Zappani, Paulo Schizaki, Priscila Higuti, Swami Maruyama e Thiago Takashina.

À pós-doutoranda Fabiane Hamerski, pela paciência e pela ajuda nos mais diversos tipos de análises e assuntos laboratoriais.

Aos demais colegas dos laboratórios LACTA e LAQMA, pela boa convivência e ajuda com análises e técnicas de laboratório. Ao longo desta jornada de aproximadamente 4 anos, convivi com pessoas competentes e de bom caráter – mesmo que, com alguns, por pouco tempo. Um agradecimento especial ao Fabio Lisboa e ao Leandro Zatta pelos auxílios em relação ao tema de pesquisa e à Suelen Crevelin e ao Roger Borges pela realização de análises de DRX.

À UFPR por todo o suporte que possibilitou que eu concluísse a graduação, mestrado e, agora, o doutorado.

Ao coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais (PIPE – UFPR), prof. Dr. César Augusto Dartora, e à Secretaria, em especial aos ex-secretários Edson e Carla e ao atual secretário Anderson, por todo o suporte.

Ao prof. Dr. Irineu Mazzaro, do Laboratório de Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI - UFPR), por efetuar o treinamento e disponibilizar o equipamento para as análises de DRX.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME – UFPR), por disponibilizar os equipamentos e seu corpo técnico para a realização das análises de microscopia.

Ao Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (DQUI – UFPR), por disponibilizar o equipamento para a realização das análises de FTIR.

À Central Analítica (DEQ – UFPR), em especial às técnicas Andrea e Patrícia pela realização das análises de TGA.

À Capes pelo auxílio financeiro.

A todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“O caminho dos sonhos para o sucesso existe.  
Que você tenha a visão para encontrá-lo,  
a coragem para alcançá-lo  
e a perseverança para segui-lo.”*

***Kalpana Chawla***



## RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo para a obtenção de biodiesel utilizando materiais graxos com acidez acima de 15 %, seguindo uma estratégia de reação em duas etapas, a primeira referente à esterificação catalisada por *montmorilonita* K10 e a segunda à transesterificação catalisada por glicerolato de zinco. As reações foram estudadas em suas rotas etílica e metílica utilizando um reator em batelada da marca Parr<sup>®</sup> com capacidade de 300 mL. O teor de ácidos graxos livres foi determinado através de titulação com NaOH, enquanto os teores de ésteres, monoacilglicerol, diacilglicerol e triacilglicerol foram determinados por cromatografia em fase gasosa. As reações de esterificação etílica dos ácidos láurico, esteárico e oleico possibilitaram o ajuste de parâmetros cinéticos com desvio quadrático médio de 3,5 %, demonstrando a possibilidade de sua utilização na predição do comportamento de matrizes oleosas mais complexas. A maior reatividade do metanol em comparação ao etanol foi confirmada, com a obtenção de conversões de  $(95,5 \pm 0,1)$  % e  $(92,7 \pm 0,3)$  %, respectivamente, a 160 °C, com razão molar de 6:1 e 12 % de catalisador, após 4 h de reação. A cinética de esterificação etílica dos ácidos láurico e oleico não foi influenciada significativamente pela presença do óleo de soja. A reação sequencial de esterificação etílica do óleo ácido, realizada a 180 °C, com razões molares de 6:1, na primeira reação, e 16:1, na segunda reação, e com concentração do catalisador de 40 g/L levou à diminuição do teor de acidez de 40 % para  $(1,9 \pm 0,7)$  % após 2 h de reação. O glicerolato de zinco foi sintetizado nas formas suportada e não suportada, como comprovado a partir de análises de difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectroscopia de energia dispersiva e termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. A transesterificação de óleo de soja utilizando o catalisador não suportado também confirmou a maior reatividade do metanol em relação ao etanol, com a obtenção de teores de ésteres de 91,9 % e 81,5 %, respectivamente, a 180 °C, com razão molar de 50:1 e 2 % de catalisador, após 6 h de reação. O comportamento das reações não foi afetado significativamente pela remoção de glicerol entre as etapas da reação sequencial de transesterificação etílica e tampouco pela adição de ésteres no início da reação. O processamento de uma mistura contendo óleo de soja e ácido láurico, para representar um óleo ácido, seguindo a rota metílica foi capaz de levar à diminuição da acidez de 40 % para  $(3,1 \pm 0,4)$  % após 1 h de esterificação, a 160 °C, com razão molar de 6:1 e 6,7 % de catalisador, enquanto a transesterificação, realizada a 180 °C, com razão molar de 50:1 e 2 % de catalisador, forneceu um teor de ésteres de  $(96,6 \pm 0,2)$  % após 2 h de reação. Este trabalho pretende deixar como legado uma estratégia para o processamento de óleos com acidez elevada utilizando catalisadores sólidos, ampliando a gama de matérias-primas capazes de serem utilizadas para a produção de biodiesel.

Palavras-chave: Biodiesel. Óleo ácido. Esterificação. Transesterificação. Cinética de reação. Ácido esteárico. Ácido láurico. Ácido oleico. Óleo de soja. Etanol. Metanol. Compostos lamelares. *Montmorilonita* K10. Glicerolato de zinco.

## ABSTRACT

The current work presents a study for the obtainment of biodiesel using acid-rich fatty materials (FFA content above 15 %), following a strategy consisting of two reaction steps, the first of which related to the esterification catalyzed by *montmorillonite* K10, while the second is referred to the transesterification catalyzed by zinc glycerolate. These reactions were studied through both ethyl and methyl routes and were performed using a 300 mL Parr<sup>®</sup> batch reactor. The acid content was determined by titration using NaOH, while the contents of both esters and acylglycerols were determined by gas chromatography. The ethyl esterification of lauric, stearic and oleic acids allowed the kinetic parameters to be adjusted providing root mean square deviations around 3.5 %, which indicates the possibility to predict the behavior of complex fatty matrices using this kinetic model. The higher methanol reactivity rather than that of ethanol was confirmed from the achievement of conversions up to (95.5±0.1) % and (92.7±0.3) %, respectively, after 4 h of reaction at 160 °C, molar ratio of 6:1 and catalyst load of 12 %. The reaction kinetics for the ethyl esterification of lauric and oleic acids were not significantly influenced by the presence of soybean oil. The two-step ethyl esterification of acid oil at 180 °C, molar ratios of 6:1, in the first reaction step, and 16:1, in the second reaction step, with catalyst concentration of 40 g/L, lead to a drop in the acid content from 40 % to (1.9±0.7) % after 2 h of reaction. Zinc glycerolate was properly synthesized with and without a catalyst support, as confirmed by analyses such as X-Ray diffraction, Fourier-transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectrometry and thermogravimetry. The transesterification of soybean oil using the non-supported catalyst has also confirmed the higher reactivity of methanol as compared to ethanol, since the ester contents were 91.9 % e 81.5 %, respectively, after 6 h of reaction at 180 °C, molar ratio of 50:1 and catalyst load of 2 %. The behavior of such reactions was neither affected in a pronounced manner by the glycerol removal between the ethyl transesterification reaction-steps nor by the addition of esters at the beginning of the reaction. The processing of a mixture containing soybean oil and lauric acid, so as to represent an acid oil, following the methyl route, provided a decrease of the acid content from 40 % to (3.1±0.4) % after 1 h of esterification, at 160 °C, molar ratio of 6:1 and catalyst load of 6.7 %, while the transesterification, after 2 h of reaction, at 180 °C, with molar ratio of 50:1 and catalyst load of 2 % provided an ester content of (96.6±0.2) %. This work expects to play a key role in the development of a strategy for the processing of oils with high acidity using solid catalysts, increasing the amount of raw materials that are capable of being used for the production of biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel. Acid oil. Esterification. Transesterification. Reaction Kinetics. Stearic acid. Lauric Acid. Oleic Acid. Soybean oil. Ethanol. Methanol. Layered Materials. *Montmorillonite* K10. Zinc glycerolate.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 –	NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO BIODIESEL DE 1990 A 2017.....	1
FIGURA 1.2 –	ORGANIZAÇÃO EMPREGADA NO DESENVOLVIMENTO DESTES TRABALHO.....	4
FIGURA 2.1 –	CONSUMO MUNDIAL POR FONTE ENERGÉTICA .....	19
FIGURA 2.2 –	PROJEÇÃO DO PREÇO DO BARRIL DE PETRÓLEO EM DIFERENTES CENÁRIOS.....	20
FIGURA 2.3 –	PREÇO MÉDIO ANUAL DO BARRIL DE PETRÓLEO.....	21
FIGURA 2.4 –	ESQUEMA ILUSTRATIVO GERAL DE COMPOSTOS LAMELARES .. .....	23
FIGURA 2.5 –	FOLHA TETRAÉDRICA DA MONTMORILONITA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY .....	27
FIGURA 2.6 –	FOLHA OCTAÉDRICA DA MONTMORILONITA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY .....	27
FIGURA 2.7 –	VISTA SUPERIOR DA FOLHA TETRAÉDRICA HEXAGONAL CONTÍNUA.....	27
FIGURA 2.8 –	TIPOS DE FOLHAS OCTAÉDRICAS .....	28
FIGURA 2.9 –	LAMELA DE ARGILOMINERAL TIPO 1:1 .....	28
FIGURA 2.10 –	LAMELA DE ARGILOMINERAL TIPO 2:1 .....	29
FIGURA 2.11 –	EMPLHAMENTO DE LAMELAS DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (CCDC 1243918).....	33
FIGURA 3.1 –	APARATO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO .....	36
FIGURA 3.2 –	PROTOCOLO PARA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA .....	37
FIGURA 3.3 –	DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO.....	48
FIGURA 3.4 –	DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DA DENSIDADE DE CADA COMPONENTE PRESENTE NO MEIO REACIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO.....	49
FIGURA 3.5 –	DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE REAÇÃO.....	50

FIGURA 4.1 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO ..	55
FIGURA 4.2 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ÓXIDO DE ZINCO.....	56
FIGURA 4.3 –	ESPECTROS DE FTIR DO GLICEROLATO DE ZINCO E DO ACETATO DE ZINCO .....	57
FIGURA 4.4 –	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA .....	57
FIGURA 4.5 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO (LOTES GZ2 E GZ3) .....	58
FIGURA 4.6 –	ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO (LOTES GZ2 E GZ3 ).....	59
FIGURA 4.7 –	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA .....	60
FIGURA 4.8 –	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	61
FIGURA 4.9 –	COMPARAÇÃO DAS MASSAS DE ACETATO DE ZINCO IMPREGNADAS NO SUPORTE DE SÍLICA .....	63
FIGURA 4.10 –	DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ACETATO DE ZINCO .....	64
FIGURA 4.11 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SUPORTES DE SÍLICA .....	64
FIGURA 4.12 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO ACETATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA .....	65
FIGURA 4.13 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O ACETATO DE ZINCO NÃO SUPORTADO E SUPORTADO EM SÍLICA .....	65
FIGURA 4.14 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA .....	66
FIGURA 4.15 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA ACETATO DE ZINCO E GLICEROLATO DE ZINCO NÃO SUPORTADOS E GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA .....	66
FIGURA 4.16 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA O SUPORTE Q-15 .....	67

FIGURA 4.17 –	COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA O SUPORTE Q-50 .....	67
FIGURA 4.18 –	ANÁLISE DE EDS DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM Q-15 .....	68
FIGURA 4.19 –	ANÁLISE DE EDS DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM Q-50 .....	69
FIGURA 4.20 –	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DOS SUPORTES DE SÍLICA E DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO.....	70
FIGURA 4.21 –	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO (LOTE 2).....	73
FIGURA 4.22 –	CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO (LOTE 2) .....	74
FIGURA 4.23 –	DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA REACIONAL PARA UTILIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO .....	75
FIGURA 4.24 –	COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE PARA AS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO..	77
FIGURA 4.25 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 .....	80
FIGURA 4.26 –	EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 COM RM $\approx$ 6:1 E CAT $\approx$ 12 % E SEM CATALISADOR COM RM $\approx$ 6:1.....	83
FIGURA 4.27 –	SIMULAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 COM RM $\approx$ 6:1 E CAT $\approx$ 12%.....	84
FIGURA 4.28 –	EFEITO DA RAZÃO MOLAR E DA MASSA DE CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 160 °C .....	84
FIGURA 4.29 –	SIMULAÇÃO DO EFEITO DA CARGA DE CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 160 °C E RM $\approx$ 6:1 .....	85
FIGURA 4.30 –	SIMULAÇÃO DO EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 160 °C E CAT $\approx$ 12 %.....	86

FIGURA 4.31 –	SIMULAÇÃO DO EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO SEM CATALISADOR A $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $\text{CAT} = 0\%$ .....	87
FIGURA 4.32 –	COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE DIFERENTES ÁCIDOS GRAXOS LIVRES A $\text{RM} \approx 6:1$ E $\text{CAT} \approx 12\%$ .....	88
FIGURA 4.33 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	90
FIGURA 4.34 –	COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 COM $\text{RM} \approx 6:1$ E $\text{CAT} \approx 12\%$ E SEM CATALISADOR COM $\text{RM} \approx 6:1$ .....	90
FIGURA 4.35 –	COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES EXPERIMENTAIS DA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DISTINTOS CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 COM $\text{RM} \approx 6:1$ E $\text{CAT} \approx 12\%$ .....	92
FIGURA 4.36 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	95
FIGURA 4.37 –	EFEITO DA TEMPERATURA NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM $\text{RM} \approx 12:1$ .....	95
FIGURA 4.38 –	EFEITOS DA TEMPERATURA E DA MASSA DE GLICEROLATO DE ZINCO NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM $\text{RM} \approx 50:1$ .....	97
FIGURA 4.39 –	EFEITO DO GLICEROLATO DE ZINCO NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA .....	98
FIGURA 4.40 –	EFEITO DA TEMPERATURA NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO..	99
FIGURA 4.41 –	EFEITO DA MASSA DE GLICEROLATO DE ZINCO NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM $\text{RM} \approx 50:1$ E $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	100

FIGURA 4.42 –	REAÇÃO SEQUENCIAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO A $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	102
FIGURA 4.43 –	COMPARAÇÃO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO EM 1 E EM 2 ETAPAS.....	103
FIGURA 4.44 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	104
FIGURA 4.45 –	EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESENÇA DE CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM $RM \approx 50:1$ ..	106
FIGURA 4.46 –	COMPARAÇÃO DOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM $RM \approx 50:1$ E $CAT \approx 2\%$ .....	107
FIGURA 4.47 –	EFEITO DO CATALISADOR NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA.....	107
FIGURA 4.48 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO OBTIDAS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	110
FIGURA 4.49 –	COMPARAÇÃO DOS TEORES EXPERIMENTAIS DE AGL OBTIDOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $RM \approx 6:1$ .....	111
FIGURA 4.50 –	CONVERSÕES DE AGL OBTIDAS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TEORES DE ACIDEZ CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ E $RM \approx 6:1$ .....	111
FIGURA 4.51 –	RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO.....	115



FIGURA 4.52 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ÉSTERES NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	116
FIGURA 4.53 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ÉSTERES NOS TEORES DE ÉSTERES E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	117
FIGURA 4.54 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO .....	119
FIGURA 4.55 – COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DA REAÇÃO SEQUENCIAL DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO.....	120
FIGURA 4.56 – COMPARAÇÃO VISUAL DA GLICERINA OBTIDA APÓS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO E GLICEROLATO DE ZINCO COMO CATALISADORES .....	120
FIGURA 4.57 – RAMPA DE AQUECIMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO.....	122
FIGURA 4.58 – EFEITO DO MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO NA COMPOSIÇÃO OBTIDA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM RM $\approx$ 50:1 E T = 140 °C .....	122
FIGURA 4.59 – FLUXOGRAMA PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO COM ACIDEZ ELEVADA .....	125
FIGURA 4.60 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O GLICEROLATO DE ZINCO ANTES E APÓS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	127
FIGURA 4.61 – ESPECTROS DE FTIR DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS SUA UTILIZAÇÃO NAS REAÇÕES SEQUENCIAIS PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO.....	128

FIGURA 4.62 –	CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS SUA UTILIZAÇÃO NAS REAÇÕES SEQUENCIAIS PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO.....	128
---------------	---	-----

## LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 –	DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO .....	42
TABELA 3.2 –	PARÂMETROS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DOS COMPONENTES PUROS .....	50
TABELA 4.1 –	CONDIÇÃO REACIONAL EMPREGADA NA SÍNTESE DO GLICEROLATO DE ZINCO.....	55
TABELA 4.2 –	COMPOSIÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA.....	58
TABELA 4.3 –	RESULTADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA AS IMPREGNAÇÕES DO ACETATO DE ZINCO NOS SUPORTES DE SÍLICA .....	63
TABELA 4.4 –	CONDIÇÕES REACIONAIS EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO .....	66
TABELA 4.5 –	CONDIÇÕES REACIONAIS EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO .....	72
TABELA 4.6 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO	77
TABELA 4.7 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO .....	77
TABELA 4.8 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	78
TABELA 4.9 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 .....	79
TABELA 4.10 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 .....	79
TABELA 4.11 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 .....	79

TABELA 4.12 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM A UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR.....	79
TABELA 4.13 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	81
TABELA 4.14 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	81
TABELA 4.15 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	81
TABELA 4.16 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR.....	82
TABELA 4.17 –	PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM CATALISADOR E CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	82
TABELA 4.18 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	89
TABELA 4.19 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	89
TABELA 4.20 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	91
TABELA 4.21 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO SEM CATALISADOR .....	91
TABELA 4.22 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	93
TABELA 4.23 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 12:1 .....	93

TABELA 4.24 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 50:1 .....	94
TABELA 4.25 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 12:1..	94
TABELA 4.26 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 50:1..	96
TABELA 4.27 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA A REAÇÃO SEQUENCIAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO.....	101
TABELA 4.28 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO.....	103
TABELA 4.29 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 50:1.....	104
TABELA 4.30 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM $\approx$ 50:1 .....	105
TABELA 4.31 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO .....	108
TABELA 4.32 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 160 °C .....	109
TABELA 4.33 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 180 °C .....	109

TABELA 4.34 –	TEORES DE ACIDEZ EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA ACIDIFICADO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	110
TABELA 4.35 –	CONVERSÕES EXPERIMENTAIS DE AGL OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 DO ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TEORES DE ACIDEZ .....	111
TABELA 4.36 –	TEORES DE AGL DE MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS GERADOS E CONVERSÕES OBTIDAS PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 A T = 180 °C .....	113
TABELA 4.37 –	COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE ÉSTERES.....	113
TABELA 4.38 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO.....	114
TABELA 4.39 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	114
TABELA 4.40 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO.....	115
TABELA 4.41 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO .....	118
TABELA 4.42 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO .....	118

TABELA 4.43 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO.....	119
TABELA 4.44 –	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO.....	121
TABELA 4.45 –	PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO .....	121
TABELA 4.46 –	COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO.....	122



## LISTA DE SIGLAS

ANP	–	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AOCS	–	American Oil Chemists Society
CAS	–	Chemicals Abstract Service
CE	–	Comunidade Europeia
CG	–	Cromatografia em fase gasosa
CLAE	–	Cromatografia líquida de alta eficiência
DIPPR	–	Design Institute for Physical Property Research (American Institute of Chemical Engineers)
DRX	–	Difração de raios X
DTG	–	Derivada da curva termogravimétrica
EDS	–	Espectroscopia de energia dispersiva
EIA	–	U. S. Energy Information Administration
EN	–	Norma Europeia
EPA	–	U. S. Environmental Protection Agency
FTIR	–	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
IEA	–	International Energy Agency
INI	–	Own Initiative Report
ISI	–	Institute for Scientific Information
LACTA	–	Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada
LAQMA	–	Laboratório de Química de Materiais Avançados
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
NO <sub>x</sub>	–	Óxidos de Nitrogênio
OCDE	–	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
ODE	–	Ordinary differential equation
OPEP	–	Organização dos Países Exportadores de Petróleo
PSO	–	Particle swarm optimization
PVC	–	Policloreto de vinila
RANP	–	Resolução da Agência Nacional de Petróleo
RMN	–	Ressonância magnética nuclear
RMSD	–	Root mean square deviation

RNA	–	Ácido Ribonucleico
TGA	–	Termogravimetria
UV	–	Ultravioleta

## LISTA DE ABREVIATURAS

AGL	–	Ácido graxo livre
AGL <sub>i</sub>	–	Teor inicial de AGL
AZ	–	Acetato de Zinco dihidratado
Cat	–	Quantidade de catalisador
DAG	–	Diacilglicerol
EEAG	–	Éster etílico de ácido graxo
Éster <sub>i</sub>	–	Teor inicial de éster
EtOH	–	Etanol
GZ	–	Glicerolato de Zinco
K10	–	<i>Montmorilonita</i> K10
MAG	–	Monoacilglicerol
MetOH	–	Metanol
MZ	–	Molibdato de Zircônio
NaOH	–	Hidróxido de Sódio
OS	–	Óleo de soja
Q-15	–	Suporte de sílica CARIACT Q-15
Q-50	–	Suporte de sílica CARIACT Q-50
RM	–	Razão molar
t	–	tempo
T	–	Temperatura
TAG	–	Triacilglicerol
ZnO	–	Óxido de Zinco

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	1
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	5
2.1	BIODIESEL .....	5
2.1.1	Reações químicas envolvidas.....	6
2.1.2	Materiais graxos.....	8
2.1.3	Álcool .....	8
2.1.4	Catalisadores .....	9
2.1.5	Perspectivas futuras.....	19
2.2	COMPOSTOS LAMELARES.....	23
2.2.1	Argilominerais .....	26
2.2.2	Glicerolatos .....	31
3	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	35
3.1	PREPARO DOS CATALISADORES.....	35
3.1.1	Argilomineral .....	35
3.1.2	Glicerolato de zinco .....	35
3.1.3	Glicerolato de zinco suportado.....	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES .....	38
3.3	DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS .....	39
3.4	SÍNTESE DA MISTURA DE ÉSTERES.....	44
3.5	TÉCNICAS ANALÍTICAS .....	45
3.5.1	Análise de acidez .....	45
3.5.2	Cromatografia em fase gasosa .....	46
3.6	MODELAGEM E SIMULAÇÃO.....	47
3.6.1	Temperatura.....	47
3.6.2	Densidade.....	48
3.6.3	Modelagem Cinética .....	50
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DE <i>MONTMORILONITA</i> K10.....	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO.....	55
4.3	SÍNTESE DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO.....	62
4.4	REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR <i>MONTMORILONITA</i> K10 .....	76

4.5	REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO .....	92
4.6	PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO .....	108
4.7	CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS AS REAÇÕES .	126
5	<b>CONCLUSÃO</b> .....	130
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	132
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	133
	<b>ANEXO 1 – ARTIGOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS</b> .....	146

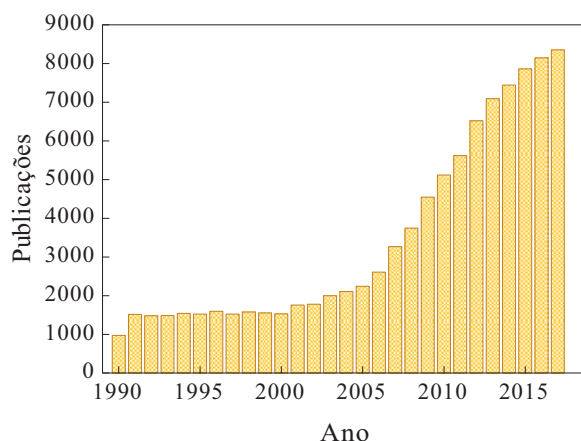
## 1 INTRODUÇÃO

A partir do momento em que o carvão e o petróleo, por fornecerem maior energia por quantidade de massa (GUPTA e DEMIRBAS, 2010), substituíram a madeira como fonte de energia, o homem passou a depender tanto dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural) que em 2014, conforme dados da Agência Internacional de Energia (IEA, *International Energy Agency*), 81,2 % da produção energética mundial foi originada a partir desses combustíveis.

Segundo a teoria mais aceita, os combustíveis fósseis são formados como resultado da ação da pressão e do calor sobre matéria orgânica proveniente de restos de animais e vegetais (WALTERS, 2006), em um processo de formação que ocorre continuamente. Como o consumo é apreciavelmente maior do que a taxa de produção, esses combustíveis são considerados não renováveis e o esgotamento das reservas é apenas uma questão de tempo (DEMIRBAS, 2008).

Além disso, esses combustíveis causam a poluição do meio ambiente, em uma soma de fatores que incentivou as pesquisas com biocombustíveis como o etanol e o biodiesel. A FIGURA 1.1 apresenta o número de publicações relacionadas ao biodiesel a partir de 1990 até 2017, gerada a partir de uma pesquisa realizada no banco de dados da *Web of Science* no ISI (*Institute for Scientific Information*) utilizando como tópicos os termos em inglês “biodiesel”, “transesterificação”, “esterificação”, “etanólise”, “metanólise” OU “alcoólise” E “óleos vegetais”.

FIGURA 1.1 – NÚMERO DE PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO BIODIESEL DE 1990 A 2017



FONTE: ISI Web of Knowledge. Acesso em: 26/09/2018.

Com relação ao biodiesel, sua obtenção ocorre através da transesterificação de óleos

vegetais ou gorduras animais, sendo que no Brasil a principal matéria-prima sempre foi o óleo de soja, mas ultimamente a gordura bovina também vem ganhando espaço. Os percentuais de cada matéria-prima podem ser verificados mensalmente em boletins do biodiesel elaborados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O custo operacional das unidades de produção de biodiesel depende do processo empregado, mas a matéria-prima é responsável por causar o maior impacto nesse valor (GEBREMARIAM; MARCHETTI, 2018), podendo corresponder a até 88% do custo de produção do biodiesel, de modo que seu preço final muitas vezes é maior do que aquele do diesel de petróleo (HAAS et al., 2006).

Por este motivo, a produção e a utilização do biodiesel, puro ou em misturas com o diesel de origem fóssil, são viáveis apenas mediante políticas de incentivo promovidas pelos governos. A diretiva 2009/28/CE estabelece que até 2020, todos os países membros da Comunidade Europeia devem utilizar pelo menos 10 % de combustíveis provenientes de fontes renováveis em relação ao total de combustível empregado em todos os meios de transporte (STAMENKOVIC et al. 2011). No Brasil, a Lei N°.13.263, de 23 de março de 2016 estabeleceu aumentos gradativos para a adição de biodiesel ao óleo diesel vendido ao consumidor final, de modo que atualmente esse teor é de 10 %.

Existe ainda o aspecto da segurança alimentar, uma vez que muitas matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel poderiam ser utilizadas como alimentos, o que em tese seria responsável por gerar concorrência com a indústria alimentícia (KOIZUMI, 2015). Nesse cenário, materiais graxos residuais surgem como os principais candidatos a matérias-primas, pois, além do baixo custo, seu processamento seria uma forma de destinação de resíduos, gerando também um benefício ambiental. Entretanto, esses materiais graxos possuem menor qualidade, podendo conter quantidades significativas de água e ácidos graxos livres (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001).

O teor de ácidos graxos livres em materiais residuais varia de acordo com o tipo de processo em que são gerados. Tipicamente, óleos de fritura residuais possuem teores de acidez maiores do que aqueles de óleos refinados, tendo sido reportado por Otadi et al. (2011) um valor de 3,5 %. Durante o processo de refino de óleos vegetais, são geradas correntes oleosas com valores maiores de acidez, que também variam conforme a fonte de matéria-prima. Neste caso, destilados de ácido graxo podem conter até 93 % em massa de AGLs, sendo comum encontrar no processo de refino do óleo de soja valores em torno de 40% (PILOTO-RODRIGUEZ et al., 2014). Outra corrente, a borra de refino (*soapstock*), pode conter até 85 % de acidez, sendo que o óleo de soja pode gerar borras de refino com valores

de acidez que variam entre 35 % e 50 % (WANG et al. 2007; PILOTO-RODRIGUEZ et al., 2014). Por fim, uma terceira corrente é o óleo ácido, que pode chegar a 88 % de acidez, mas que para o óleo de soja pode alcançar 60 % (PILOTO-RODRIGUEZ et al., 2014). Outro tipo de resíduo rico em material lipídico com acidez elevada pode ser extraído a partir de lodo de esgoto, tendo sido reportados na literatura valores que estão na faixa de aproximadamente 15 % (KWON et al., 2012) até valores entre 60 % e 70 % (BOOCOCK et al., 1992; OLKIEWICZ et al., 2016).

Para o processamento desses materiais, o uso dos catalisadores alcalinos tradicionais deve ser avaliado com cautela, uma vez que o pré-requisito para o uso destes é que o material graxo possua acidez menor do que 1 mg KOH/g de óleo. Desta maneira, antes das etapas de reação, a matéria-prima requer tratamento através de uma etapa de desacidificação, em que é feita a neutralização com uma base, ou então é feita a separação do ácido graxo livre por destilação (CANAKCI; VAN GERPEN, 2001). Essas duas formas de tratamento também acabam removendo matéria-prima que poderia ser convertida em ésteres e o estudo de novos catalisadores capazes de processar esse material pode permitir um avanço enorme na exploração de novas matérias-primas para produção de biodiesel.

Nesse contexto, compostos lamelares vêm sendo desenvolvidos e testados como catalisadores pelo Laboratório de Química de Materiais Avançados (LAQMA), da UFPR. Essa classe de materiais é explorada pelo homem há alguns séculos, mas sua estrutura foi resolvida há pouco menos de um século, tornando possível a realização de alterações estruturais que conferissem características desejadas para as mais diversas aplicações. Isso permitiu o uso destes compostos como catalisadores de reações químicas, entre elas reações de esterificação e transesterificação para obtenção do biodiesel.

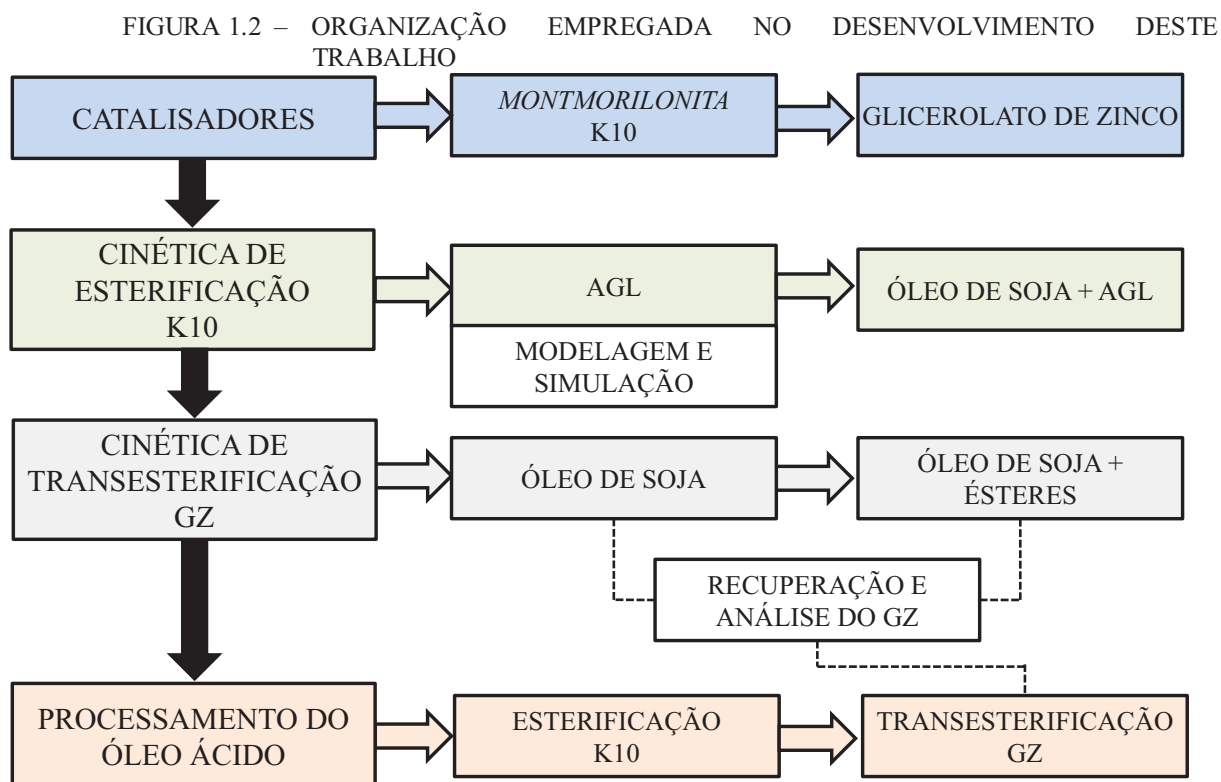
O uso de argilominerais e glicerolatos, ambos classificados como compostos lamelares, como catalisadores em reações de obtenção de ésteres não é inédito. Entretanto, as pesquisas com esses sólidos ainda estão em desenvolvimento, tornando necessária a realização de estudos sistemáticos voltados para a obtenção de cinéticas de reação e para a funcionalização dos catalisadores conforme os equipamentos e as matérias-primas disponíveis.

Desta maneira, o objetivo geral deste trabalho é realizar o estudo aprofundado das reações de esterificação e de transesterificação, para possibilitar o processamento de materiais graxos com acidez elevada para a obtenção de biodiesel. Quanto aos objetivos específicos, estes podem ser divididos em:



- (i) estudo da cinética de reação de esterificação de ácidos graxos livres utilizando *montmorilonita* K10 como catalisador e verificação da influência do tipo de ácido graxo livre nessas reações;
- (ii) estudo de formas de impregnação de espécies ativas em suporte de sílica para funcionalização de um catalisador para a transesterificação;
- (iii) estudo da cinética de reações de transesterificação de triacilgliceróis utilizando glicerolato de zinco como catalisador;
- (iv) verificação da influência do óleo de soja nas reações de esterificação utilizando *montmorilonita* K10 como catalisador;
- (v) verificação da influência dos ésteres na taxa inicial da reação de transesterificação utilizando glicerolato de zinco como catalisador.

Buscando cumprir os objetivos apresentados anteriormente, este trabalho foi organizado conforme os blocos apresentados na FIGURA 1.2. O primeiro bloco compreende a escolha, obtenção e caracterização dos catalisadores, no caso desse trabalho, a *montmorilonita* K10 comercial e o glicerolato de zinco sintetizado em laboratório.



O segundo bloco apresenta o estudo da cinética de esterificação etílica ou metílica de AGLs utilizando como catalisador a *montmorilonita* K10, assim como a modelagem dos

resultados obtidos e a simulação, no caso da rota etílica. O terceiro bloco apresenta o estudo da cinética de transesterificação etílica ou metílica de óleo de soja utilizando o glicerolato de zinco como catalisador. Em seguida, são apresentados os blocos relacionados ao processamento de óleo acidificado, um dos quais referente ao estudo das reações de esterificação etílica de AGLs na presença de óleo de soja, outro referente ao estudo das reações de transesterificação etílica do óleo de soja com a presença de ésteres no início da reação e o terceiro referente ao processamento de óleo de soja acidificado com ácido láurico através de reações sequenciais de esterificação e transesterificação empregando a rota metílica. O último bloco apresenta as análises do glicerolato de zinco recuperado após sua utilização nas reações de transesterificação.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 BIODIESEL**

O conceito do biodiesel foi inspirado em uma demonstração feita pela Companhia Francesa Otto durante a Exposição Universal de Paris em 1900, na qual um motor a diesel sem adaptações funcionou perfeitamente utilizando óleo de amendoim (KNOTHE et al., 2005). No entanto, o uso prolongado dos óleos vegetais como combustível de motores a diesel não é indicado, devido a características como a alta viscosidade, que causa má atomização e resulta em combustão incompleta (MATHOT, 1921), e o altíssimo ponto de fulgor (em torno de 250 °C para o óleo de soja, segundo análise realizada em vaso fechado), o que indica que os óleos vegetais são pouco inflamáveis.

Além disso, sua tendência a polimerizar por ação térmica ou por oxidação pode levar à formação de depósitos nos bicos injetores e em decorrência do seu uso pode ocorrer a degradação do óleo lubrificante, levando à aderência dos anéis dos pistões (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005; SRIVASTAVA; PRASSAD, 2000). Desta maneira, para que seu uso como combustível em motores a diesel se tornasse viável, foi necessário recorrer a estratégias de adaptação dos óleos vegetais que resultaram em diversas tecnologias, entre elas a utilização da reação de transesterificação (SCHWAB et al., 1987).

A partir da transesterificação, é obtida uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos graxos, denominada biodiesel quando está de acordo com parâmetros estabelecidos em normas (a brasileira é a RANP 45/2014), com relação a teores de compostos como ésteres, acilgliceróis e glicerol livre, além de faixas de valores das propriedades físicas. As

características do biodiesel o tornam um substituto adequado para o diesel, podendo ser utilizado em motores a diesel com injeção direta ou indireta, mediante a troca da linha de combustível por materiais inertes, como fluorelastômeros, uma vez que o biodiesel causa a degradação de tintas e borrachas que compõem as mangueiras e selos (MAXSON et al., 2001).

Suas vantagens em relação ao diesel de petróleo são inúmeras: é biodegradável, livre de enxofre e aromáticos, sua combustão é mais completa devido à presença de oxigênio na molécula dos ésteres (MA; HANNA, 1999), a emissão de gases de exaustão é menor (exceto dos óxidos de nitrogênio,  $\text{NO}_x$ ) e o  $\text{CO}_2$  emitido durante sua queima é, em parte, consumido durante o crescimento dos cultivos utilizados para a obtenção da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel (ARANSIOLA et al., 2014; ATADASHI et al., 2010; MURILLO et al., 2007).

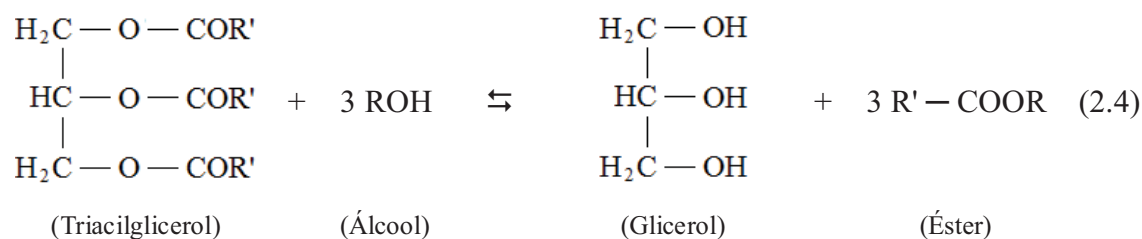
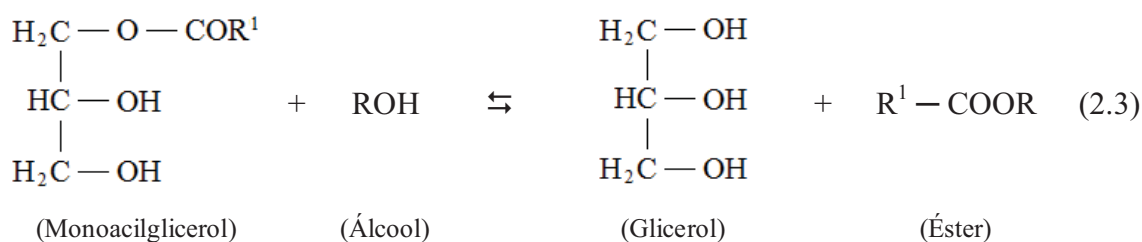
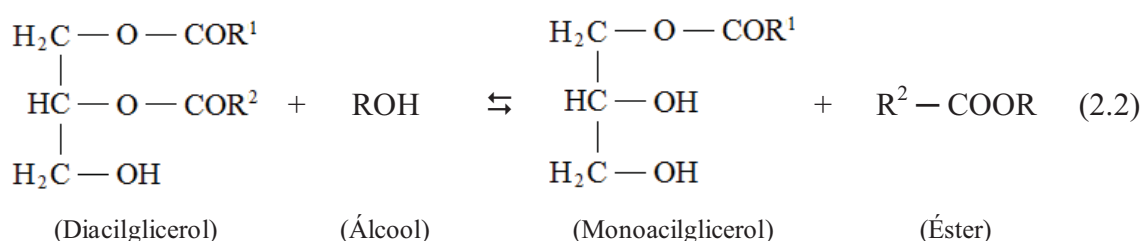
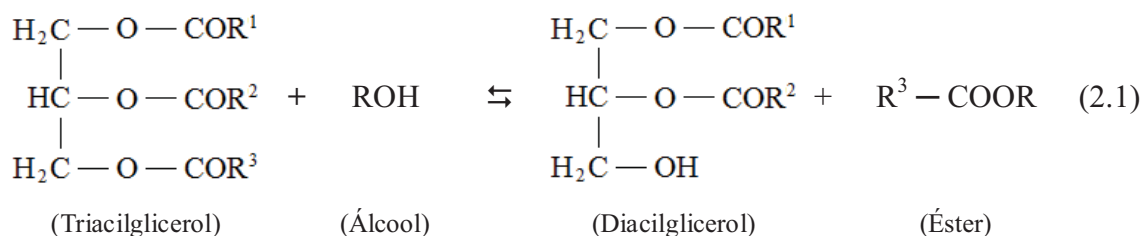
Os óxidos de nitrogênio ( $\text{NO}_x$ ) são gerados a partir da combustão de biocombustíveis e de combustíveis derivados de petróleo, principalmente devido à presença de nitrogênio atmosférico. A causa exata para o aumento das emissões de  $\text{NO}_x$ , em decorrência da queima do biodiesel em motores a diesel, ainda não é totalmente compreendida. Os fatores que podem ter influência são as propriedades físico-químicas e a estrutura molecular dos ésteres que compõem o biodiesel, além de características do motor, como a temperatura de chama adiabática, o tempo de retardo da ignição, a regulação da injeção e as condições de carga (PALASH et al, 2013).

Além disso, o biodiesel é mais seguro de armazenar e manusear, devido ao seu ponto de fulgor mais alto do que o do diesel de petróleo. Enquanto o ponto de fulgor, avaliado em vaso fechado, do biodiesel feito a partir do óleo de soja está entre 160 e 195 °C (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005), o diesel deve possuir ponto de fulgor pelo vaso fechado de, no mínimo, 38 °C, de acordo com a Resolução da ANP n.º 30/2016. Além disso, sua excelente lubricidade ganha importância na medida em que a diminuição do teor de enxofre no diesel faz com que o combustível perca a lubricidade (KNOTHE et al., 2005).

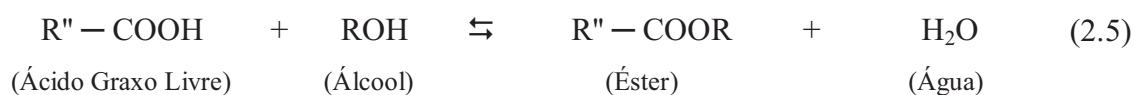
### 2.1.1 Reações químicas envolvidas

A reação de transesterificação para obtenção de biodiesel consiste de uma sequência de três reações reversíveis, em que a molécula de triacilglicerol é convertida passo a passo em moléculas de diacilglicerol, monoacilglicerol e glicerol, conforme apresentado nas equações (2.1) a (2.3). Em cada etapa, um mol do álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) é

consumido e um mol de éster é formado, sendo que a equação global desta reação pode ser representada pela equação (2.4) (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005). Nessas equações,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  e  $R'$  são os grupamentos alquila dos acilgliceróis, enquanto  $R$  representa o grupamento alquila do álcool.



Outra rota para obtenção de ésteres alquílicos de ácidos graxos é através de reações de esterificação, em que uma molécula de ácido graxo livre reage com uma de álcool de cadeia curta, dando origem a uma molécula de éster e uma de água, conforme a equação (2.5), na qual  $R''$  representa o grupamento alquila do ácido graxo livre e  $R$  representa o grupamento alquila do álcool.



### 2.1.2 Materiais graxos

Diversos materiais graxos podem ser utilizados como fonte de triacilglicerol ou ácido graxo livre para produção de biodiesel. Dentro do contexto de utilização de óleos residuais, a primeira referência foi feita por Nye et al. (1983), que reportaram testes bem sucedidos em motores utilizando ésteres metílicos, etílicos e butílicos produzidos a partir de óleo de fritura.

Também pode ser utilizada a borra gerada no refino de óleos vegetais e que consiste de uma emulsão aquosa altamente alcalina contendo cerca de 50 % de água, além de ácidos graxos livres, fosfoacilgliceróis, triacilgliceróis, pigmentos e outros componentes não polares minoritários. A borra de refino é gerada em uma quantidade de cerca de 6 % do volume do óleo cru refinado (HAAS, 2005). A acidificação da borra de refino leva à geração do óleo ácido (WANG et al., 2007), que também pode ser utilizado para a obtenção de ésteres. Finalmente, também pode ser utilizado o destilado de ácidos graxos livres, que é outra corrente gerada no processo de refino do óleo de soja, conforme reportado por Piloto-Rodriguez et al. (2014), em cujo trabalho são compilados os teores de acidez e de triacilgliceróis presentes nas frações de destilado de ácidos graxos, borra de refino e óleo ácido de diversas fontes vegetais.

Finalmente, outro tipo de resíduo rico em material lipídico e com acidez elevada pode ser extraído a partir de lodo de esgoto (BOOCOCK et al., 1992). Dentre as fontes de matéria-prima para produção de biodiesel que não são oriundas de materiais comestíveis, os lipídeos extraídos a partir de lodo de esgoto são aqueles que podem tornar a produção de biodiesel viável economicamente (OLKIEWICZ et al., 2016). Entretanto, todas essas fontes de matéria-prima residuais citadas tendem a possuir maiores quantidades de ácidos graxos livres e de água (KWON et al., 2012), de modo que ainda devem ser investigados catalisadores que sejam eficazes para o processamento desse tipo de material.

### 2.1.3 Álcool

A maioria das unidades operando em escala industrial utiliza a rota metílica, devido às condições brandas de reação empregadas e da simplicidade dos processos de separação, além do baixo custo do metanol em relação a outros álcoois de cadeia maior e à facilidade de sua obtenção isento de água. Por outro lado, o biodiesel obtido a partir da rota etílica apresenta vantagens com relação ao biodiesel metílico, como menores ponto de névoa (temperatura de início da cristalização), ponto de fluidez (temperatura mínima de escoamento)

e emissão de gases como  $\text{CO}_2$  e  $\text{NO}_x$ . Ademais, apresentam maiores biodegradabilidade em água e rendimento em ésteres, uma vez que a partir de 100 g de óleo, podem ser obtidos 105,2 g de biodiesel etílico, enquanto a mesma quantidade de óleo pode gerar 100,5 g de biodiesel metílico (MENDOW et al., 2011; STAMENKOVIC et al., 2011).

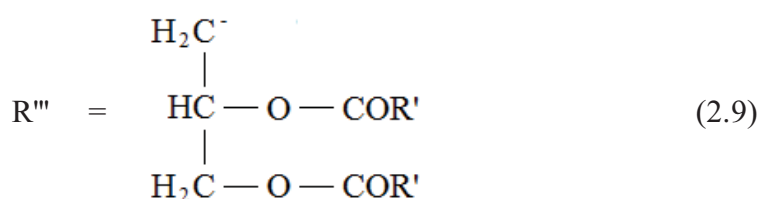
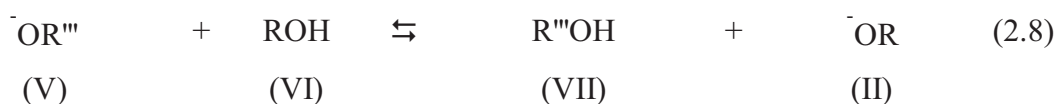
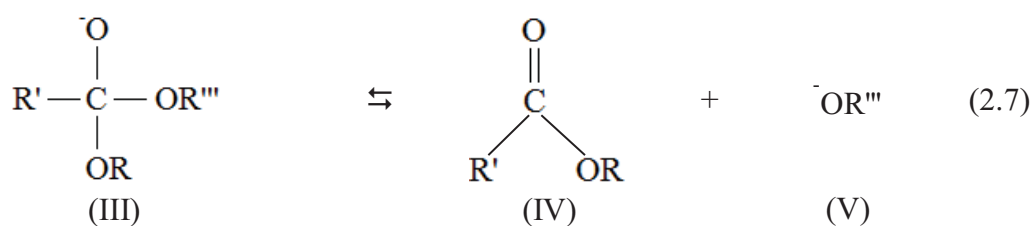
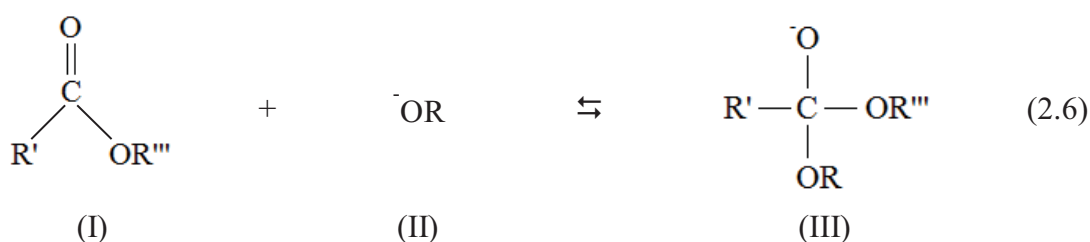
A rota etílica também permite a produção de um biocombustível a partir de matérias-primas totalmente renováveis, o que não ocorre na rota metílica, uma vez que o metanol é obtido principalmente a partir de fontes fósseis e, portanto, não renováveis. Entretanto, futuramente esse fator poderá deixar de ser uma desvantagem, pois pesquisas mais recentes indicam a possibilidade da produção do metanol a partir de fontes renováveis, como o glicerol, que inclusive é formado como coproduto nas reações de transesterificação (HAIDER et al., 2015), ou a partir da digestão anaeróbica de resíduos de agricultura (MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005).

Outros álcoois de cadeias maiores também podem ser utilizados para a produção de biodiesel, como o propanol, o butanol e o álcool amílico. Apesar da viabilidade técnica e da boa qualidade dos ésteres formados, a utilização desses álcoois para a produção industrial de biodiesel não é interessante, devido aos seus altos custos e à complexidade dos processos envolvidos (STAMENKOVIC et al., 2011). Desta maneira, a realização de pesquisas com novas matérias-primas graxas e catalisadores também deve levar em conta o álcool utilizado, para viabilizar técnica e economicamente o aumento de escala (da escala laboratorial para a escala industrial) (STAMENKOVIC et al., 2011; BRUNSCHWIG et al., 2012).

#### 2.1.4 Catalisadores

A reação de transesterificação de triacilgliceróis com álcoois de cadeia curta pode ocorrer na ausência de catalisador, desde que a temperatura e a pressão sejam suficientes. Na reação sem utilização de catalisadores, a conversão de ésteres utilizando óleo de soja e metanol pode chegar a 85% (m/m) após 10 h de reação a 235 °C e 62 bar (DIASAKOU et al., 1998). Entretanto, os elevados gasto energético e tempo de reação tornam desinteressante técnica e economicamente a realização da reação de transesterificação em larga escala sem o emprego de catalisadores. Desta forma, para alcançar rendimentos satisfatórios em condições de reação brandas, é feito o uso de algum tipo de catalisador, como hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou de potássio e ácido sulfúrico (KNOTHE et al., 2006; MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005).

A rota mais utilizada na produção industrial de biodiesel é a transesterificação metílica utilizando como catalisador hidróxidos ou alcóxidos de sódio ou de potássio, que proporcionam a obtenção de altas conversões em condições de reação brandas e com um baixo tempo de reação. O mecanismo dessa reação, no qual o ânion alcoolato (ou alcóxido) atua como a espécie catalítica, é apresentado nas equações (2.6) a (2.8). A transesterificação é iniciada por um ataque nucleofílico do íon alcóxido (II) ao carbono da carbonila da molécula de triacilglicerol (I), resultando em um intermediário tetraédrico (III). Na segunda etapa, esse intermediário dá origem ao éster (IV) e ao ânion do diacilglicerol (V). Este último reage com o álcool (VI) para formar diacilglicerol (VII) e o íon alcóxido que irá iniciar outro ciclo catalítico (SCHUCHARDT et al., 1998 apud MITTELBAACH; REMSCHMIDT, 2005). A equação (2.9) apresenta o R''' referente ao triacilglicerol, embora a reação completa também envolva a transesterificação do diacilglicerol e do monocilglicerol nas etapas seguintes e, com isso, ocorra a sucessiva substituição dos (-COOR') por (-OH) nessa molécula.

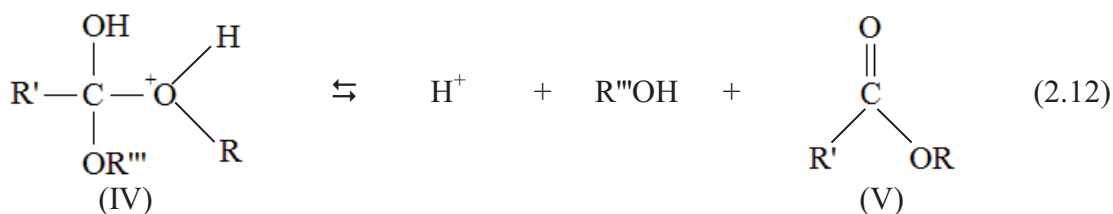
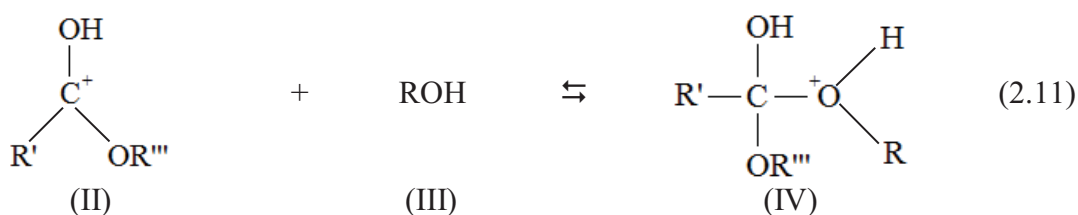
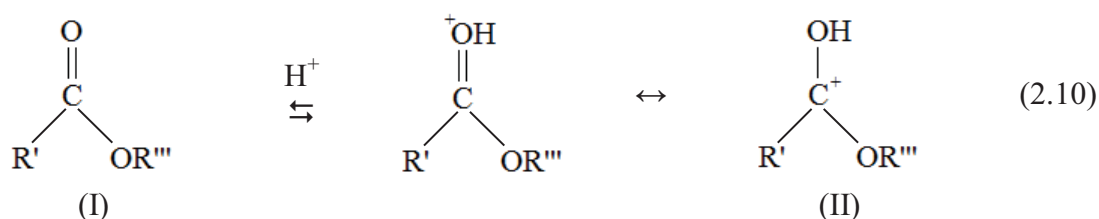


onde:

R = grupamento alquila do álcool; R' = grupamento alquila dos acilgliceróis



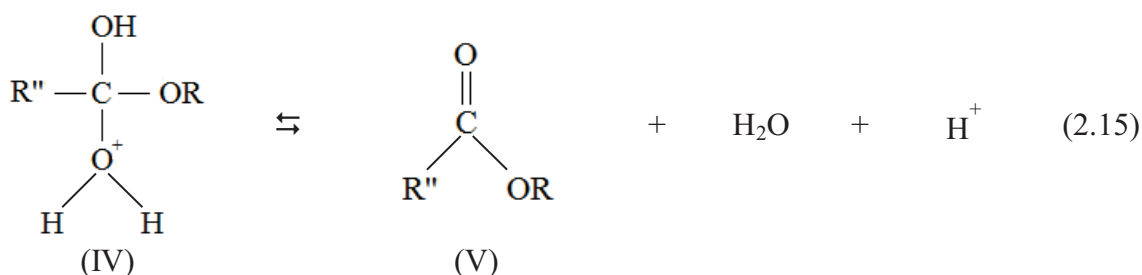
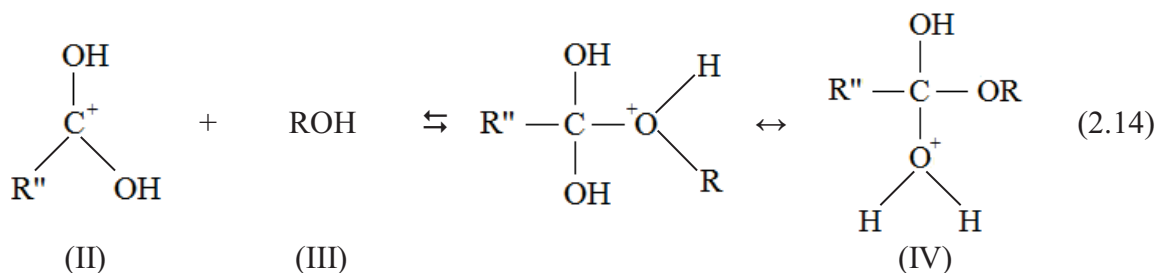
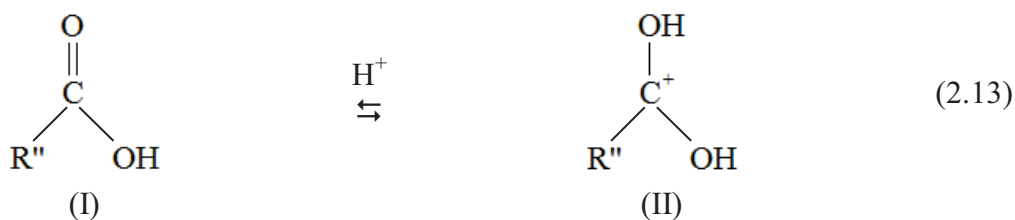
Os catalisadores básicos, no entanto, são sensíveis à presença de AGLs e água nas matérias-primas, de modo que, para a utilização da rota alcalina tradicional, é necessária a realização de uma etapa prévia para diminuir a acidez da matéria-prima para menos de 1 mg KOH/g, seja por neutralização ou remoção dos ácidos graxos livres ou através da reação de esterificação utilizando catalisadores ácidos, como o ácido sulfúrico (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005). Estes catalisadores ácidos também favorecem a transesterificação dos acilgliceróis, conforme o mecanismo apresentado nas equações (2.10) a (2.12). A reação tem início com a protonação de um grupo carbonila da molécula do triacilglicerol (I), resultando em um carbocátion intermediário (II). Este carbocátion é sujeito a um ataque nucleofílico do álcool (III), produzindo um intermediário tetraédrico (IV), que origina o éster (V) e o respectivo diacilglicerol,  $R'''OH$ , enquanto o catalisador  $H^+$  é regenerado. Como mencionado anteriormente, a equação (2.9) apresenta o  $R'''$  do triacilglicerol e na medida em que ocorre a transesterificação do diacilglicerol com formação do monoacilglicerol e deste até formar o glicerol, essa molécula sofre a sucessiva substituição dos  $(-COOR')$  por  $(-OH)$  (SCHUCHARDT et al., 1998 apud MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005).



onde:

$R$  = grupamento alquila do álcool;  $R'$  = grupamento alquila dos acilgliceróis;  $R'''$  definido na equação (2.9)

Quanto ao mecanismo da esterificação utilizando catalisadores ácidos (como o ácido sulfúrico), apresentado nas equações (2.13) a (2.15), na primeira etapa ocorre a protonação do ácido graxo livre (I) formando um carbocátion (II) que sofre um ataque nucleofílico do álcool (III) formando um intermediário tetraédrico (IV). Após a eliminação da água desse intermediário, o éster é formado e ocorre também a regeneração do catalisador  $H^+$  (SMITH; MARCH, 2007 apud CORDEIRO, 2008).



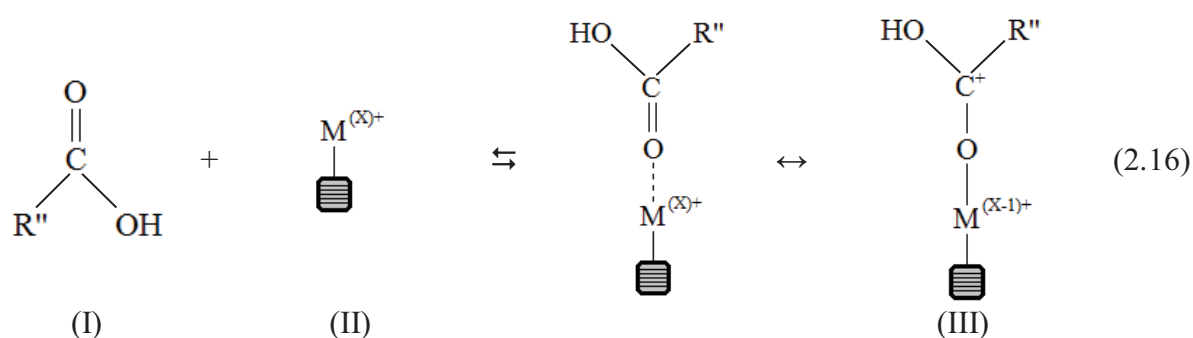
onde:

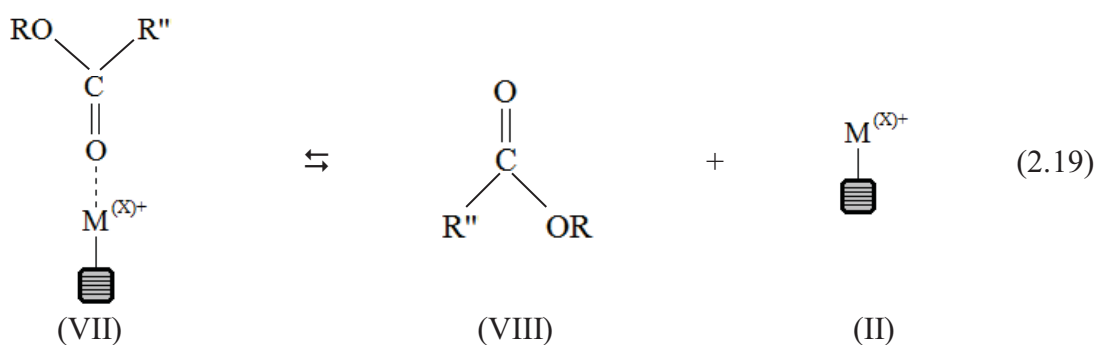
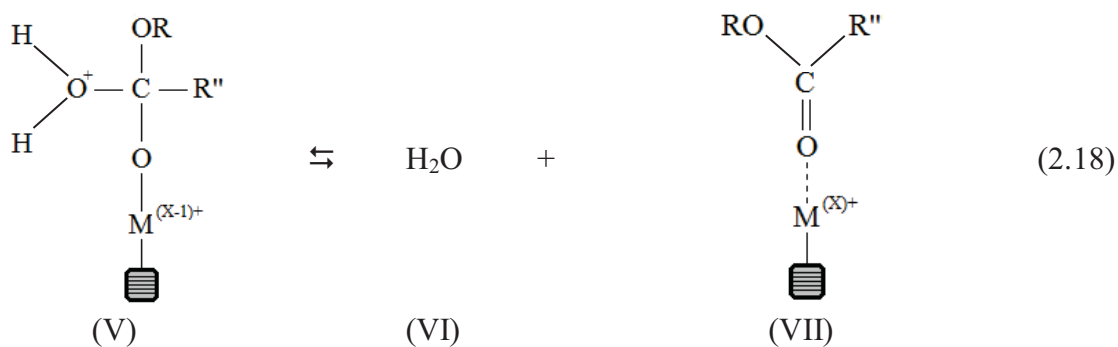
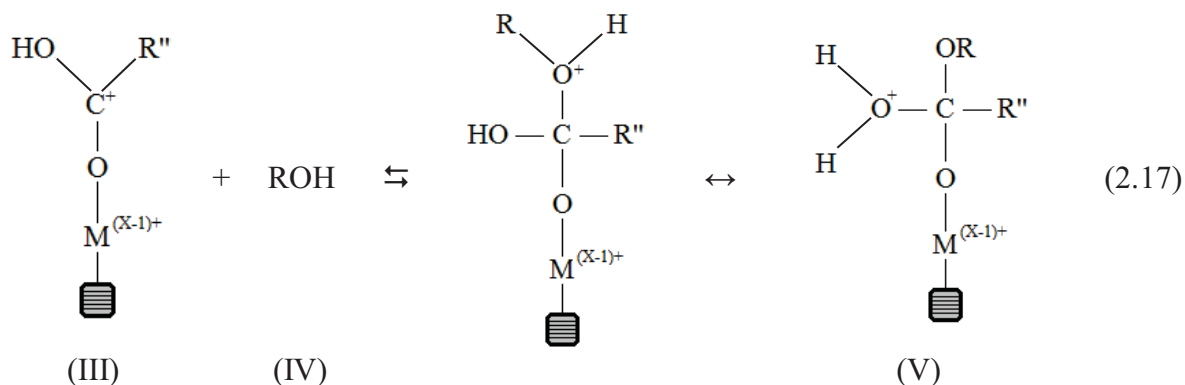
R = grupamento alquila do álcool; R'' = grupamento alquila do ácido graxo livre

A esterificação utilizando ácido sulfúrico como catalisador foi reportada em diversos trabalhos, entre eles o de Marchetti et al. (2011). Entretanto, o ácido sulfúrico é perigoso, corrosivo e, assim como os catalisadores tradicionais de transesterificação, a catálise é do tipo homogênea, pois eles permanecem em solução com o meio reacional, o que torna a recuperação desses catalisadores difícil e de alto custo. Ainda assim, deve ocorrer sua remoção do produto final, o que é feito através de várias etapas de lavagem, de forma que, além do catalisador ser descartado, há um aumento da quantidade de efluentes gerados.

Por outro lado, nos últimos anos, muitos trabalhos têm sido reportados sobre a obtenção de biodiesel a partir de processos catalíticos heterogêneos, em que são utilizados catalisadores ácidos e básicos, metais de transição, silicatos e enzimas. Os mecanismos propostos para esse tipo de reação envolvem a adsorção de uma ou mais espécies reagentes nos sítios catalíticos presentes na superfície dos catalisadores sólidos, seguida pela reação e, então, pela dessorção dos produtos formados. Diversos trabalhos da literatura têm reportado diferentes mecanismos para essas reações, de modo que ainda não parece haver um consenso a esse respeito (LEÓN-REINA et al., 2013).

Segundo Zatta (2013), a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis na superfície dos argilominerais implica na existência de diferentes mecanismos de reação. Com isso, o mecanismo proposto para a reação de esterificação de AGLs catalisada pelos sítios ácidos de Lewis disponíveis na superfície da *montmorilonita* K10 é apresentado nas equações (2.16) a (2.19). A primeira etapa representa a adsorção de uma molécula de AGL (I) no sítio ácido de Lewis (II), em que  $M^{(x)+}$  representa os sítios de  $Al^{3+}$  e  $Mg^{2+}$  presentes na superfície e que foram expostos devido ao processo de ativação do argilomineral. Com isso, ocorre a formação do carbocátion intermediário (III), que sofre ataque do álcool (IV), levando à formação de um intermediário tetraédrico (V), que perde o grupamento  $H_2O^+$ , formando água (VI) e uma molécula de éster adsorvida no sítio catalítico da superfície do catalisador (VII). A última etapa envolve a dessorção da molécula de éster (VIII), disponibilizando novamente o sítio ácido de Lewis (II) para iniciar um novo ciclo catalítico.





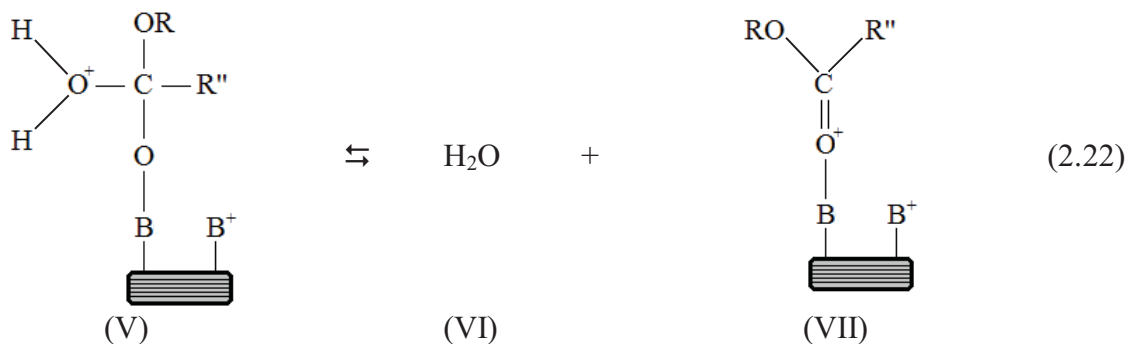
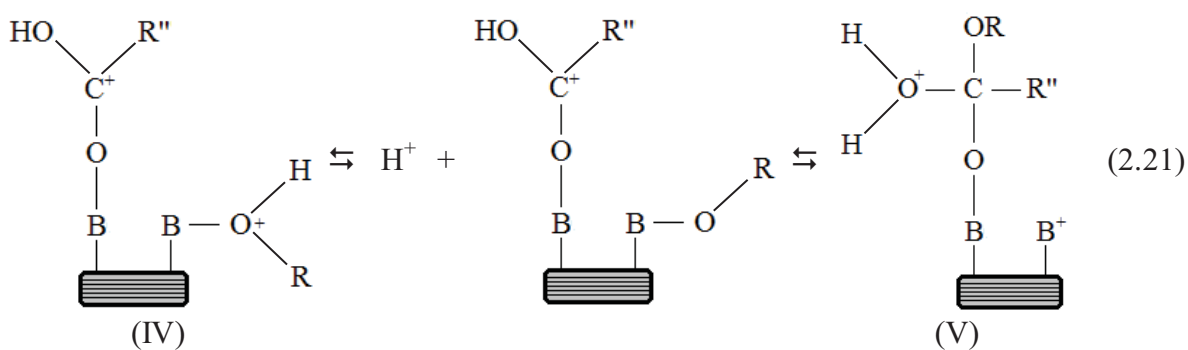
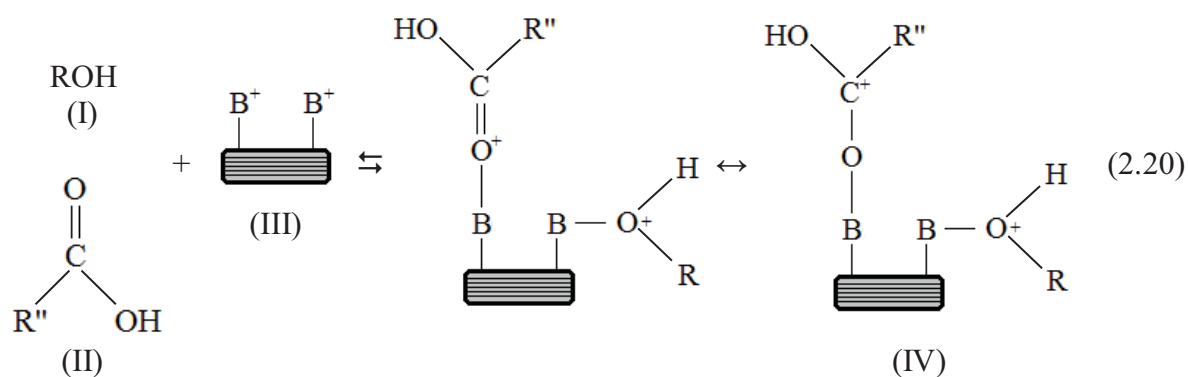
onde:

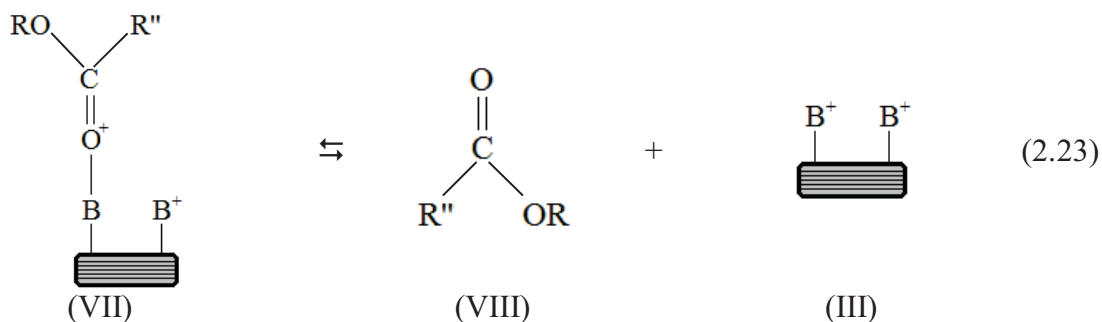
M = sítio ácido de Lewis; R = grupo alquila do álcool; R'' = grupo alquila do ácido graxo livre

Quanto ao mecanismo da reação de esterificação de AGLs que ocorre nos sítios ácidos de Brönsted (representados por  $\text{B}^+$ ), presentes na superfície do catalisador devido aos grupos hidroxila (-OH), silanol (Si-OH) e aluminol (Al-OH), uma proposta é que a reação ocorra conforme o modelo de reação superficial bimolecular desenvolvido por Langmuir e Hinshelwood ao longo dos anos a partir de trabalhos como o de Langmuir (1918) e de Hinshelwood e Burk (1925). Nesse mecanismo, apresentado nas equações (2.20) a (2.23), a primeira etapa é a adsorção e coordenação do álcool (I) e do ácido graxo livre (II) em

sítios de Brönsted adjacentes (III) com a formação de um intermediário (IV). Então, a espécie nucleofílica gerada pela desprotonação da hidroxila do álcool pode atacar o carbocátion para gerar um intermediário tetraédrico (V), que finalmente elimina a água (VI) formando uma molécula de éster adsorvida no sítio catalítico (VII). A dessorção da molécula de éster (VIII) torna o sítio ácido de Brönsted (III) disponível para que um novo ciclo catalítico seja iniciado (OSATIASHTIANI et al., 2016).

Como será visto adiante, o mesmo mecanismo foi considerado para os dois tipos de sítios e o modelo ajustou bem os resultados experimentais utilizando a hipótese de que a reação ocorre entre uma molécula de etanol adsorvida na superfície do catalisador e uma de AGL que está no seio da solução, conforme reportado por Merchant et al. (2013).

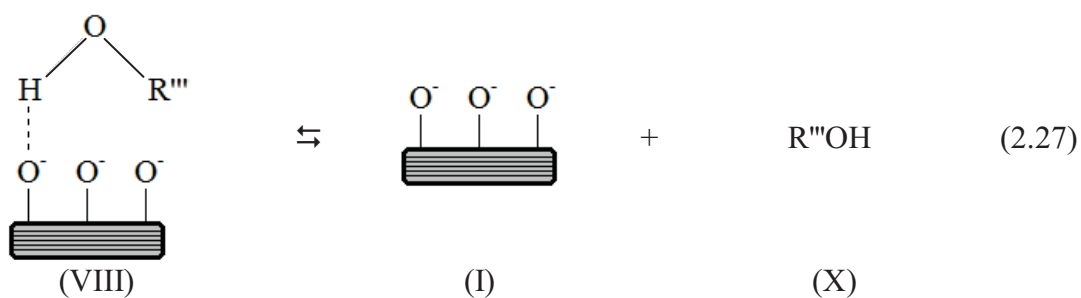
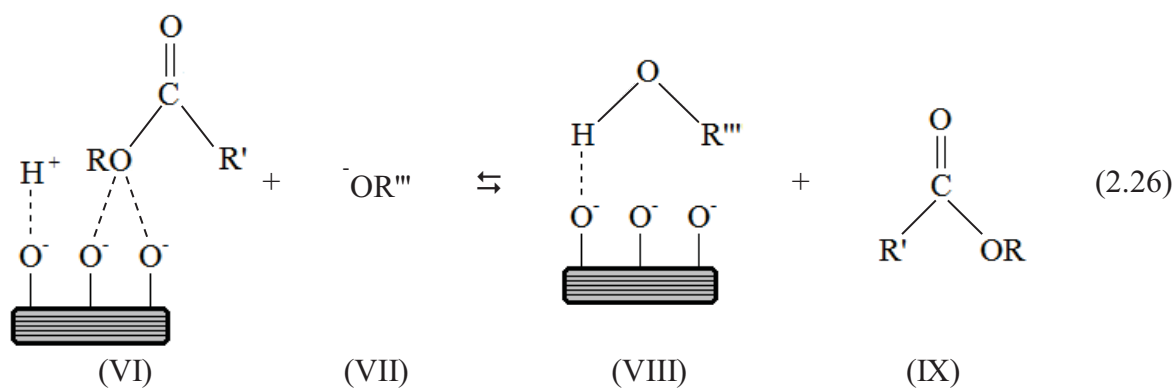
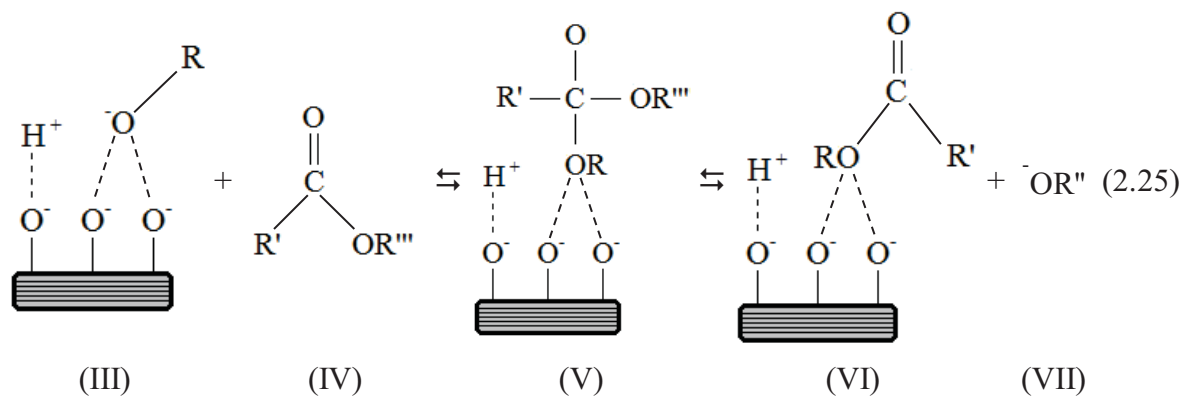
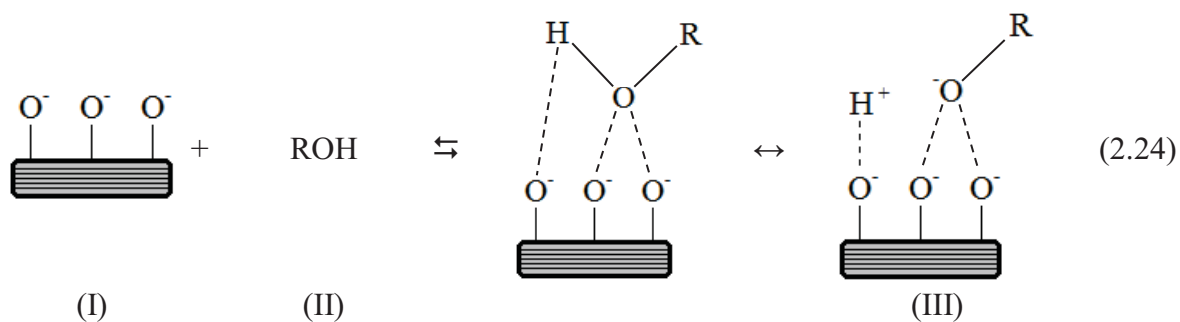




onde:

B = sítio ácido de Brönsted; R = grupamento alquila do álcool; R'' = grupamento alquila do ácido graxo livre

Da mesma maneira, os mecanismos para as reações de transesterificação utilizando catalisadores sólidos também não foram completamente elucidados. Apesar disso, é consenso que o álcool é adsorvido e ativado nos sítios básicos superficiais, formando um nucleófilo (alcóxido). Então, a molécula de triacilglicerol deve se aproximar da superfície para reagir com o alcóxido ativado adsorvido na superfície do catalisador, seguindo o mecanismo proposto por Eley e Rideal (1940), ou adsorver em um sítio adjacente ao do alcóxido para que a reação ocorra, conforme o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LEÓN-REINA et al., 2013). Um dos mecanismos propostos é apresentado nas equações (2.24) a (2.27), que considera os átomos de oxigênio ( $\text{O}^-$ ) presentes na superfície do sólido como os sítios ativos, conforme relatado por Yan et al. (2010) para o óxido de zinco e por León-Reina et al. (2013) para o glicerolato de cálcio. Conforme León-Reina et al. (2013), nesses sítios ativos (I) ocorre a adsorção do álcool (II) e sua ativação com a formação do ânion alcóxido (III) e a aproximação da molécula de triacilglicerol (IV), levando à formação do intermediário tetraédrico (V). Esse intermediário dá origem ao éster adsorvido ao sítio (VI) e ao ânion do diacilglicerol (VII), que por sua vez reage com o próton adsorvido em outro sítio ativo formando uma molécula de diacilglicerol adsorvida a esse sítio ativo (VIII). A dessorção do diacilglicerol (IX) libera o sítio ativo para que um novo ciclo seja iniciado e é através deste mesmo procedimento que ocorre a transesterificação do diacilglicerol a monoacilglicerol e deste até glicerol. Conforme já mencionado, R''' foi definido na equação (2.9) para o triacilglicerol e há substituição dos  $(-\text{COOR}')$  por  $(-\text{OH})$  durante a transesterificação do diacilglicerol para formação do monoacilglicerol e deste até formar o glicerol.



onde:

O = sítio catalítico básico; R = grupamento alquila do álcool; R''' definido na equação (2.9)

Uma vantagem da utilização de catalisadores sólidos é que estes podem ser facilmente recuperados após a reação e reutilizados no processo, simplificando as etapas de purificação dos produtos obtidos. Dessa maneira, os custos com matéria-prima e com a operação do processo podem ser reduzidos, ao mesmo tempo em que o produto final continua satisfazendo as especificações de qualidade da legislação vigente (MENDOW et al., 2011; MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005).

Neste sentido, catalisadores sólidos compostos por misturas de óxidos vêm sendo utilizados para o processamento de óleos vegetais e gorduras animais com baixa acidez, como nos trabalhos de Dias et al. (2012), que empregou uma mistura contendo óxidos de cálcio e de manganês, e de Pasupulety et al. (2015), cujo catalisador era composto por uma mistura de óxidos de manganês e de zinco. Outros tipos de sólidos também vêm sendo empregados, como óxido de zinco sulfatado, no trabalho de Istadi et al. (2015), zincato de cálcio, empregado por Rubio-Caballero et al. (2009), catalisadores a base de cálcio, zinco e alumínio, conforme relatado por Jindapon et al. (2016) e catalisadores magnéticos, como o empregado por Dantas et al. (2017), a base de níquel, ferro e cobre.

Recentemente, muitas pesquisas buscaram a utilização de matérias-primas provenientes de fontes menos nobres, derivadas de diversos tipos de vegetais, empregando catalisadores sólidos sulfonados, como nos trabalhos de Dawodu et al. (2014), cujo teor de acidez foi de 15 %, de Fadhil et al. (2016), que empregou até 5 % de acidez na matéria oleosa e de Konwar et al. (2014), que utilizou óleo com acidez de até 43,73 %, e também de catalisadores bifuncionais, com sítios ácidos fortes de Brönsted e de Lewis, como nos trabalhos de Wang et al. (2017), que utilizou um catalisador bifuncional magnético ácido para tratar materiais com até 8,6 % de acidez, e de Pan et al. (2018) que utilizou sólidos a base de sais de imidazol para o processamento de um óleo contendo acidez de 37,4 %. Outros catalisadores sólidos como zeólitas, heteropoliácidos e misturas de óxidos metálicos também já foram utilizados no tratamento de matérias-primas de baixa qualidade, conforme abordado no trabalho de revisão de Mansir et al. (2017). Por fim, o glicerolato de zinco, catalisador a ser utilizado na etapa de transesterificação desse trabalho, também é capaz de processar matérias-primas com até 10 % de acidez, conforme reportado nos trabalhos de Reinoso et al. (2014) e Kwong e Yung (2016).

Dentro deste contexto, o LAQMA (Laboratório de Química de Materiais Avançados - UFPR) tem contribuído através de diversas pesquisas compreendendo a síntese e utilização de compostos lamelares inovadores como catalisadores. Para reações de esterificação, foram utilizados carboxilatos metálicos lamelares nos trabalhos de Cordeiro et al. (2008), Lisboa



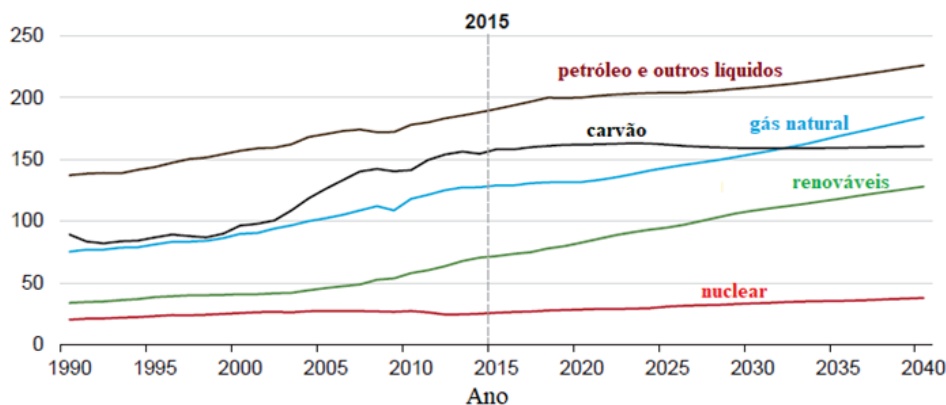
(2010), Cordeiro et al. (2012) e Paiva et al. (2015), enquanto argilominerais ativados com ácidos foram estudados nos trabalhos de Zatta et al. (2011), Zatta et al. (2012a,b), Zatta et al. (2013) e Zatta (2013). Com relação a reações de transesterificação, o glicerolato de zinco foi utilizado nos trabalhos de Lisboa et al. (2013), Lisboa et al. (2014) e Lisboa (2014).

### 2.1.5 Perspectivas futuras

Para realizar uma breve análise sobre as perspectivas futuras do uso de biodiesel, foi utilizado como base um estudo realizado pela *EIA* (sigla em inglês para *U. S. Energy Information Administration*) que apresenta projeções até 2040 sobre as perspectivas energéticas do mercado internacional (*International Energy Outlook 2017*). Esse estudo leva em consideração as atuais tendências de melhoria nas tecnologias conhecidas e os prognósticos de especialistas em economia e demografia.

O estudo foi feito separadamente para países membros da OCDE (Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico, que é um grupo que atualmente conta com 35 países) e não membros da OCDE, que é o grupo que inclui o Brasil. O modelo resultante prevê um aumento do consumo energético mundial de 28 %, sendo 9 % de aumento do consumo nos países membros e 41 % nos países não membros. Cabe salientar que o maior crescimento (51 %) está previsto para países não membros da OCDE na região da Ásia, que inclui a China e a Índia. Com relação ao tipo de fonte energética utilizada, a projeção do modelo desenvolvido no mesmo trabalho é mostrada na FIGURA 2.1 e indica aumentos de consumo para todas as fontes energéticas, exceto para o carvão, que apresenta estagnação e posteriormente queda de consumo.

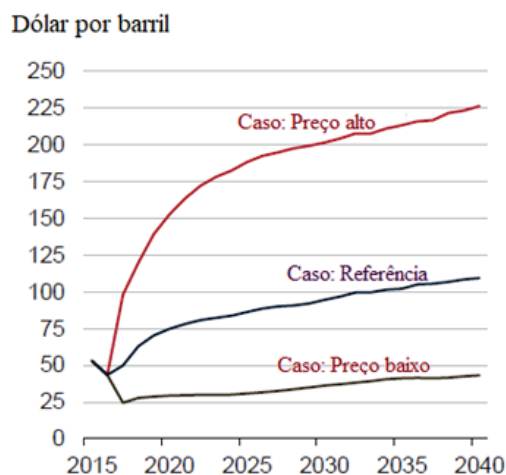
FIGURA 2.1 – CONSUMO MUNDIAL POR FONTE ENERGÉTICA  
quadrilhões Btu



FONTE: Adaptado de *International Energy Outlook* (2017).

O estudo também identificou que o petróleo e outros líquidos, que incluem o xisto de petróleo e biocombustíveis, devem permanecer como a maior fonte de energia, mas sua fatia deve diminuir de 33 % em 2015 para 31 % em 2040, mesmo com diferentes cenários para o preço do barril de petróleo, que são apresentados na FIGURA 2.2.

FIGURA 2.2 – PROJEÇÃO DO PREÇO DO BARRIL DE PETRÓLEO EM DIFERENTES CENÁRIOS

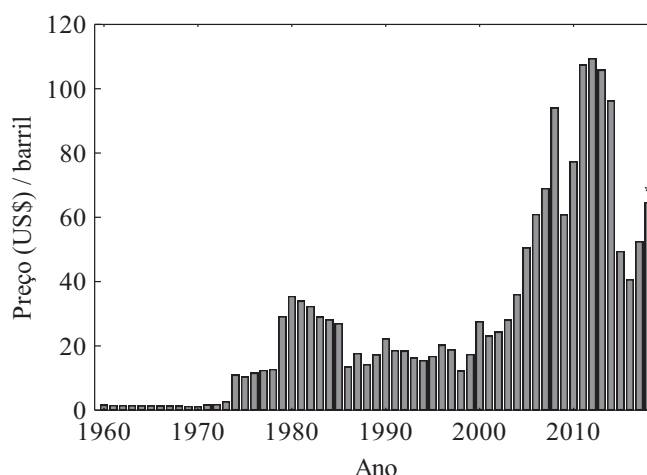


FONTE: Adaptado de *International Energy Outlook* (2017).

A propósito, o preço do barril de petróleo é uma grande fonte de incerteza nessa projeção, pois depende de conjecturas político-econômicas que não são previsíveis a longo prazo, o que pode ser demonstrado através das oscilações do preço do barril de petróleo ao longo dos anos. Neste sentido, na FIGURA 2.3 são apresentados dados da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) a partir de 1960 referentes ao preço médio anual do barril de petróleo. Entre 2011 e 2014 o preço médio anual do barril de petróleo permaneceu em torno de US\$ 100,00, com pico de US\$ 109,45 em 2012. Entretanto, a partir do segundo semestre de 2014 houve declínio e então uma brusca queda do preço médio do barril de petróleo, até alcançar o valor de US\$ 40,68 em 2016. A partir de então, gradativamente, o valor voltou a subir e o preço médio registrado entre janeiro e março de 2018 foi de US\$ 64,70.

Historicamente, as pesquisas relacionadas a substitutos para derivados de petróleo foram motivadas pelo preço do barril de petróleo, pelas projeções de escassez desse recurso natural devido ao esgotamento das reservas e pela poluição ambiental causada pela emissão de poluentes, como o dióxido de carbono resultante de sua queima. Nesse contexto foi concebido o biodiesel e sua projeção de uso para as próximas décadas deve acompanhar as projeções do uso de derivados de petróleo, principalmente o diesel.

FIGURA 2.3 – PREÇO MÉDIO ANUAL DO BARRIL DE PETRÓLEO



FONTE: Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP).

NOTA: \* Dados de 2018 referentes ao período de janeiro a março.

Um dos principais combustíveis derivados do petróleo, o diesel é utilizado em motores de combustão interna para as mais diversas aplicações, devido principalmente à sua ampla faixa de performance e eficiência. Os principais usos estão no setor de transportes (ônibus, caminhões, trens, lanchas e barcas), agricultura e construção civil (tratores, escavadeiras e diversos outros maquinários pesados) e em geradores de eletricidade de instalações industriais, prédios comerciais, hospitais e outras instalações que usam geradores a diesel para o fornecimento emergencial de energia.

Recentemente, o uso do biodiesel foi bastante incentivado pelos governos, fazendo com que não houvesse uma avaliação crítica a respeito das fontes de matéria-prima que seriam utilizadas para sua produção. Nesse contexto, o óleo de palma passou de uma das principais fontes de matéria-prima ao principal vilão, uma vez que seu cultivo desenfreado levou ao desflorestamento e também causou impactos negativos em rios e lençóis freáticos na Ásia. Desta maneira, o Parlamento Europeu instituiu a Resolução de 4 de abril de 2017 sobre o óleo de palma e a desflorestação das florestas tropicais (2016/2222(INI)), em uma tentativa de estabelecer o uso mais criterioso de matérias-primas para a produção de biodiesel.

Esta resolução pode causar um impacto negativo no mercado futuro do biodiesel, se for considerado o uso de óleos vegetais como matérias-primas, e isso não inclui apenas o óleo de palma, mas também o óleo de soja. Com isso, deve haver um controle maior das matérias-primas que necessitam de grandes áreas para cultivo, o que pode aumentar o interesse pelo uso dos materiais residuais, ainda que sua qualidade seja menor e isso ocasione problemas técnico-operacionais que devem ser sanados para tornar sua produção industrial viável. O biodiesel, provavelmente, ainda deverá ter relevância enquanto os motores de combustão

interna forem utilizados, pois sua adição ao diesel ajuda a reduzir o balanço de emissão de dióxido de carbono, de modo que a principal premissa deve ser realizar a produção desse biocombustível da forma mais sustentável possível.

Mesmo que as reservas de petróleo ainda estejam disponíveis, o declínio no uso de motores de combustão interna pode estar se aproximando, conforme o ponto de vista de Ahmed Zaki Yamani, político saudita que foi ministro na OPEP por 25 anos: “a *Idade da Pedra não terminou por falta de pedras - e a Idade do Petróleo terminará muito antes do fim do petróleo*”. Em setembro de 2015 a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA, *Environmental Protection Agency*) divulgou uma nota acusando uma das principais montadoras de veículos de fraudar emissões de poluentes (principalmente NO<sub>x</sub>) e a partir de então, outras investigações apontaram fraudes realizadas em outros países, inclusive no Brasil, e também envolvendo outras montadoras.

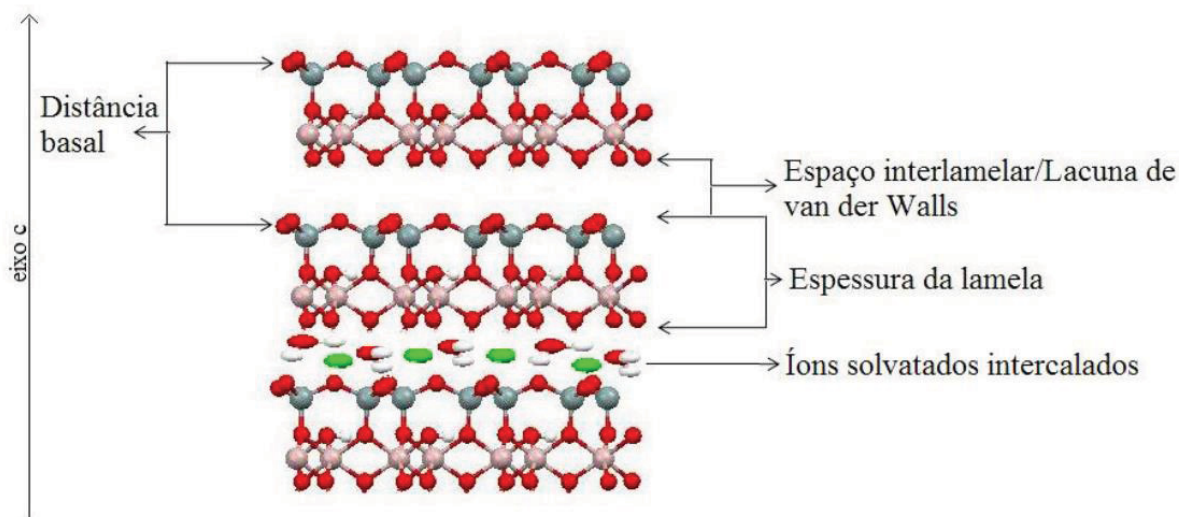
Consequência ou não desse caso, diversos governos europeus estabeleceram metas para o banimento dos motores de combustão interna em veículos de passeio. Após a França, o Reino Unido determinou que a comercialização de veículos com motores de combustão interna deve cessar em 2040 e a Alemanha já autorizou que as cidades proíbam a circulação de veículos movidos a diesel. Com isso, motores elétricos cujas baterias devem ser recarregadas utilizando fontes de energia solar ou eólica devem ser empregados com maior frequência.

Por outro lado, países latino-americanos, africanos e asiáticos, principalmente a Índia e a China, devem demorar mais tempo para estabelecer metas para banir carros com motores de combustão interna. Além disso, as baterias atuais são à base de íons de lítio, que necessitam também de cobalto, um metal escasso, que pode não ser suficiente para atender à demanda necessária (JAFFE, 2017), de modo que outros tipos de baterias ainda devem ser desenvolvidos para suprimir o uso do cobalto (LEE et al., 2018). Todo esse contexto indica que o biodiesel ainda deve possuir relevância comercial por algumas décadas, pois embora os motores de combustão interna deixem de ser utilizados em alguns países europeus até 2040, não há essa previsão no restante do globo. Ainda assim, as pesquisas futuras relacionadas a esse biocombustível deverão ter como foco a utilização de matérias-primas não convencionais e cujas características específicas devem ser consideradas, de modo a tornar viável o processamento em escala industrial, que é uma das lacunas que este trabalho pretende preencher.

## 2.2 COMPOSTOS LAMELARES

Além de possuírem atividade catalítica nas reações de interesse, os catalisadores ideais devem ser baratos, fáceis de sintetizar e de recuperar após as reações e devem também ser estáveis, mantendo sua atividade após alguns ciclos de reação. Alguns compostos lamelares possuem todas estas características e podem, desta maneira, ser utilizados como catalisadores em reações de esterificação e transesterificação. Os compostos lamelares são materiais especiais cujos cristais são construídos a partir do empilhamento de unidades bidimensionais (consideradas assim, pois duas das dimensões são muito maiores do que a terceira) conhecidas como lamelas. As lamelas são compostas por folhas, que por sua vez são formadas por planos de átomos, conforme mostrado na FIGURA 2.4 (WYPYCH; SATYANARAYANA, 2004; BAILEY, 1980).

FIGURA 2.4 – ESQUEMA ILUSTRATIVO GERAL DE COMPOSTOS LAMELARES



FONTE: Zatta (2013).

As lamelas são ligadas umas às outras por forças fracas de van der Waals e o espaço entre elas é chamado de espaço interlamelar ou lacuna de van der Waals, que pode estar ocupado por ânions, cátions, ânions ou cátions hidratados ou por moléculas orgânicas (BAILEY, 1980; ZATTA, 2013). A unidade estrutural é formada por uma lamela mais o material interlamelar (BAILEY, 1980) e a distância entre um plano de átomos de uma lamela até a repetição do mesmo plano na lamela adjacente, ao longo da direção do eixo de empilhamento (no caso da FIGURA 2.4, o eixo c), é definida como distância basal (ZATTA, 2013).

Este tipo de compostos é bastante antigo e, segundo uma teoria, pode ter sido responsável pela origem da vida em nosso planeta. A montmorilonita, um tipo de argilomineral classificado como composto lamelar, é capaz de catalisar a polimerização de RNA a partir de ribonucleotídeos ativados e também pode acelerar a conversão espontânea de micelas de ácidos graxos a vesículas, que são uma ferramenta básica para a organização celular. Outros silicatos, aluminossilicatos e borossilicatos também aceleram a montagem de vesículas, de maneira que argilas localizadas perto de nascentes de água quente podem ter catalisado a formação inicial das primeiras células e, portanto, da vida (CENTI; PERATHONER, 2008; HANCZYC et al., 2003).

Além disso, estes compostos podem ser combinados com outras substâncias formando materiais compósitos e inclusive foram utilizados pelos antigos Maias. O pigmento azul maia, utilizado em pinturas e outras formas de arte, é um material orgânico-inorgânico híbrido com moléculas de azul índigo intercaladas no espaço interlamelar de argilomineral paligorskita e combina a cor do pigmento orgânico com a resistência do hospede inorgânico. Esse pigmento foi capaz de resistir por mais de 12 séculos a um ambiente hostil e, além de não ser biodegradável, resiste a ataques ácidos, básicos e de solventes orgânicos (SANCHEZ et al., 2005).

Os materiais intercalados no espaço interlamelar podem conferir diferentes propriedades ao composto lamelar, tendo sido identificadas seis classes de compostos lamelares como os principais materiais da química de intercalação: argilas esmectitas, fosfatos e fosfonatos de zircônia, hidróxidos duplos lamelares (também chamadas hidrotalcitas ou argilas aniônicas), óxidos de manganês lamelares, calcogenetos metálicos lamelares, silicatos alcalinos lamelares e ácidos silícicos (AUERBACH et al., 2004). Além disso, a intercalação de argilas catiônicas e aniônicas, seguida por tratamento térmico, permite a pilarização das lamelas com modificação da distância interlamelar e pode aumentar a estabilidade térmica (CENTI; PERATHONER, 2008).

Com os avanços nas técnicas de preparo de compostos lamelares, o material pode ter sua composição e propriedades controladas, permitindo ajustes da área superficial e do tamanho e volume dos poros, facilitando a acessibilidade aos sítios ativos e tornando o uso destes compostos como catalisadores uma interessante aplicação. Com relação às argilas pilarizadas, seu interessante comportamento catalítico é normalmente associado à modificação da acidez pela introdução de sítios ativos durante o processo de pilarização e pela intercalação com complexos organometálicos. Além disso, fica clara a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados projetados conforme a necessidade. A

intercalação de espécies inorgânicas e/ou orgânicas permite outras aplicações muito interessantes nas mais diversas áreas, como a obtenção de materiais ópticos não lineares, condutores, materiais fotoativos, nanomagnetos, aditivos de polímeros, trocadores iônicos, eletrodos, etc. (CENTI; PERATHONER, 2008).

As estruturas lamelares podem ser classificadas conforme a carga das lamelas em: (i) lamela neutra, como a brucita ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) e outros hidróxidos, fosfatos e calcogenetos, além de óxidos metálicos como o  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; (ii) lamelas carregadas negativamente com cátions compensadores de carga no espaço interlamelar, como as argilas catiônicas, que são compostos lamelares amplamente difundidos na natureza (montmorilonita, hectorita, beidelita, etc); e (iii) lamelas carregadas positivamente com ânions compensadores de carga no espaço interlamelar, sendo os mais comuns os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) (CENTI; PERATHONER, 2008).

Materiais lamelares vêm sendo utilizados como catalisadores desde o início da indústria petroquímica. O primeiro processo de hidrocrackeamento desenvolvido há cerca de 90 anos utilizava argilas tratadas com ácidos como catalisadores, que posteriormente foram substituídas por zeólitas e aluminossilicatos. O tratamento de algumas frações pesadas, no entanto, ainda utiliza argilominerais como o caulim e a bentonita, que também são aditivos de catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado. A descoberta, na década de 1980, da possibilidade de modificação destas argilas através da pilarização de folhas com óxidos metálicos e da intercalação de ânions, complexos ou compostos químicos orgânicos entre as folhas, representou uma grande mudança na química catalítica destes materiais, introduzindo novas possibilidades na arte de alterar suas propriedades e reatividade (CENTI; PERATHONER, 2008).

As argilas podem ser utilizadas em reações catalisadas por ácidos e mais uma ampla gama de reações, como etilação, alquilação, isomerização, esterificação, hidrodealquilação, hidro-desidrogenação, abertura de anéis, etc. Também podem catalisar reações de álcoois (principalmente metanol e etanol) a olefinas e reações de Fischer-Tropsch, podem realizar o abatimento de  $\text{NO}_x$ , craqueamento de plásticos residuais, oxidação seletiva e também podem participar de sínteses na química fina (CENTI; PERATHONER, 2008).

As hidrotalcitas são utilizadas na química fina, em reações de polimerização e como aditivos para polímeros, catalisadores de craqueamento, suportes para desidrogenação, redução de enxofre na gasolina, remoção de  $\text{NO}_x$ , reações de Fischer-Tropsch, oxidação parcial de metanol, produção de  $\text{H}_2$  e uma ampla gama de outras reações. As argilas pilarizadas podem ser utilizadas para diversos fins, desde o abatimento de  $\text{NO}_x$  até alquilação,



processos foto-Fenton, amoxidação, oligomerização, aperfeiçoamento de óleos lubrificantes e hidroconversão.

Argilas modificadas através de tratamentos ácidos estão disponíveis comercialmente e são utilizadas como catalisadores, como a montmorilonita ativada com ácidos, que é utilizada no craqueamento de hidrocarbonetos. Caulinitas são bons catalisadores em reações de Diels-Alders e também são excelentes suportes para ácidos de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$ , em particular) ou para metais de transição (principalmente cobre e ferro), com aplicações em várias reações orgânicas (Friedel-Crafts, acilação e alquilação de aromáticos, etc).

As características dos compostos lamelares permite a obtenção de catalisadores que podem ser aplicados na química fina em reações *one-pot* (reações múltiplas em um único reator), que necessitam de sítios ácidos e básicos fortes de Brönsted que tendem a se autoneutralizar. Motokura et al. (2005) utilizaram uma mistura de compostos lamelares composta por montmorilonita-Ti(IV) e hidrotalcita em reações de Michael. Os sítios ácidos fortes ( $\text{Ti}^{4+}$ ) foram inseridos dentro das lamelas de montmorilonita e a hidrotalcita possui sítios básicos de Brönsted na superfície externa. Como as partículas de hidrotalcita não conseguem acessar o espaço interlamelar da montmorilonita-Ti(IV), onde estão localizados os íons  $\text{Ti}^{4+}$ , não ocorre interação entre sítios básicos e ácidos (CENTI; PERATHONER, 2008).

### 2.2.1 Argilominerais

Argila é uma rocha constituída essencialmente por um grupo de minerais chamados argilominerais, que são silicatos de Al, Fe e Mg hidratados, com estruturas cristalinas organizadas em lamelas, por isso também chamados de silicatos lamelares ou filossilicatos. Os argilominerais são classificados como compostos lamelares por apresentarem unidades estruturais (as lamelas) organizadas continuamente nos eixos cristalográficos “a” e “b” e empilhadas ao longo da direção “c” (direção basal). As lamelas são compostas por folhas tetraédricas condensadas com folhas octaédricas. As folhas tetraédricas são constituídas por  $\text{Si}^{4+}$  coordenado a quatro átomos de oxigênio em uma geometria tetraédrica em que o átomo de silício está no centro do tetraedro e está ligado covalentemente aos átomos de oxigênio dos vértices (FIGURA 2.5). As folhas octaédricas são constituídas por cátions metálicos hexacoordenados, como alumínio, ferro ou magnésio, que estão no centro de um octaedro com seis ligantes ocupando os vértices, sendo que os cátions estão ligados covalentemente a átomos de oxigênio ou hidroxilas ordenados de forma hexagonal (FIGURA 2.6) (ZATTA, 2013; COELHO; SANTOS, 2007).



FIGURA 2.5 – FOLHA TETRAÉDRICA DA MONTMORILONITA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY

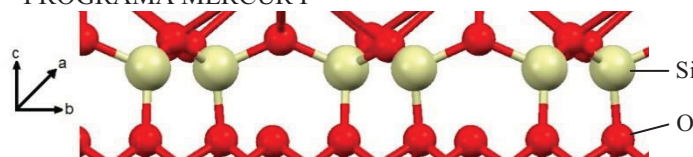
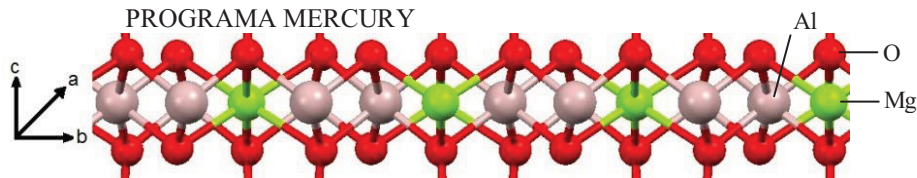
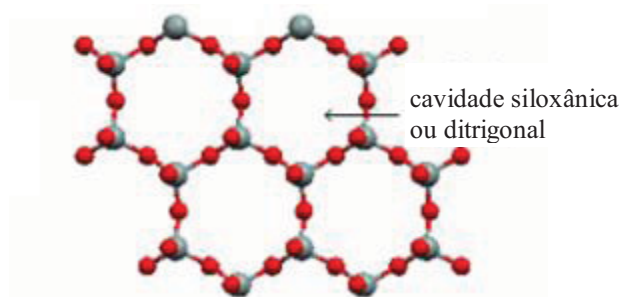


FIGURA 2.6 – FOLHA OCTAÉDRICA DA MONTMORILONITA VISUALIZADA COM O PROGRAMA MERCURY



Os átomos de silício presentes no centro das estruturas tetraédricas estão equidistantes aos átomos de oxigênio, sendo que três dos quatro átomos de oxigênio são compartilhados entre os centros de silício, de forma que a base dos tetraedros compartilhados esteja no mesmo plano e o oxigênio da posição apical esteja livre. Este compartilhamento une os átomos de silício em uma organização bidimensional na forma de rede, formando uma folha tetraédrica hexagonal contínua, conforme mostrado na FIGURA 2.7 (ZATTA, 2013). Já os átomos de oxigênio da posição apical da folha tetraédrica funcionam como ponte para a união entre os cátions metálicos da folha octaédrica e o silício por meio de uma ligação covalente, favorecendo a condensação entre as folhas tetraédrica e octaédrica.

FIGURA 2.7 – VISTA SUPERIOR DA FOLHA TETRAÉDRICA HEXAGONAL CONTÍNUA

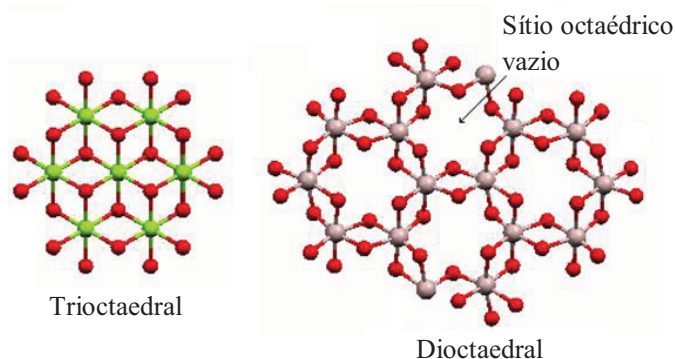


FONTE: Adaptado de Wypych e Satyanarayana (2004).

Quanto à folha octaédrica, apresentada na FIGURA 2.8, os cátions de alumínio, ferro e magnésio estão unidos pelo compartilhamento de átomos de oxigênio e grupamentos hidroxila, de forma parecida ao que ocorre com a folha de silício. A folha octaédrica pode ter duas conformações distintas, dependendo do estado de oxidação do metal: quando o centro metálico é constituído pelos cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , 2/3 dos sítios octaédricos disponíveis estão ocupados e a estrutura da folha é chamada dioctaedral, enquanto quando o centro metálico é

constituído pelo  $Mg^{2+}$ , todos os sítios octaédricos disponíveis estão ocupados e a estrutura é chamada trioctaedral (ZATTA, 2013).

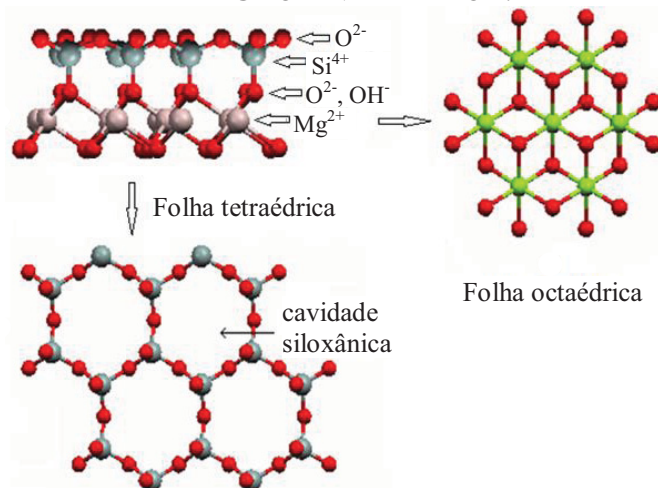
FIGURA 2.8 – TIPOS DE FOLHAS OCTAÉDRICAS



FONTE: Adaptado de Wypych e Satyanarayana (2004).

As lamelas dos argilominerais são classificadas de acordo com a combinação do número de folhas tetraédricas e octaédricas. Quando o argilomineral apresenta uma folha tetraédrica e uma folha octaédrica na estruturação de suas lamelas, é classificado como um argilomineral do tipo 1:1 (FIGURA 2.9), enquanto o argilomineral composto por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica é classificado como 2:1 (FIGURA 2.10) (ZATTA, 2013).

FIGURA 2.9 – LAMELA DE ARGILOMINERAL TIPO 1:1

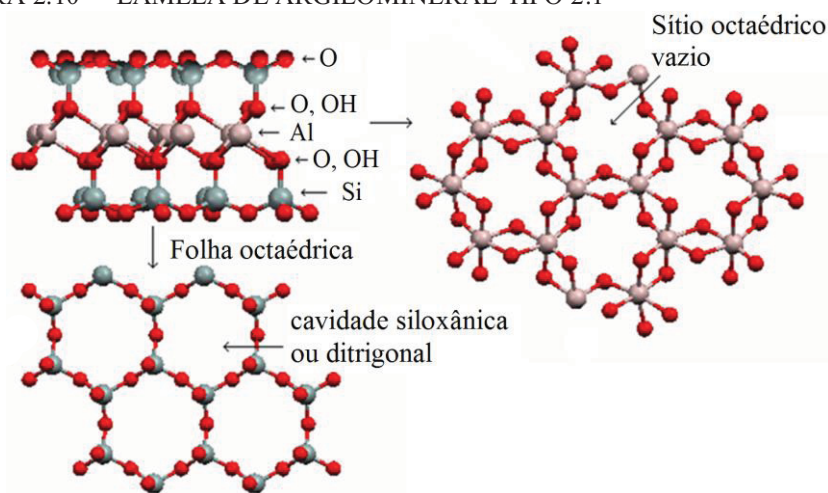


FONTE: Adaptado de Wypych e Satyanarayana (2004).

O empilhamento das lamelas ocorre devido à interação dos grupos aluminol ( $Al-OH$ ) presentes na folha octaédrica com a superfície possuindo ligações siloxânicas ( $Si-O$ ) da folha tetraédrica de uma lamela adjacente, por meio de ligações de hidrogênio, no caso de argilominerais 1:1. Para argilominerais do tipo 2:1, o empilhamento das lamelas ocorre por interações de van der Waals entre as folhas tetraédricas de duas lamelas adjacentes, que são

ligações relativamente fracas, permitindo a separação das lamelas quando colocadas em excesso de água ou sob tensão mecânica. A diferença das ligações entre átomos na mesma lamela (covalente) e entre átomos em lamelas adjacentes (van der Waals) conferem propriedades anisotrópicas aos compostos lamelares (ZATTA, 2013).

FIGURA 2.10 – LAMELA DE ARGILOMINERAL TIPO 2:1



FONTE: Adaptado de Wypych e Satyanarayana (2004).

Uma característica comum aos argilominerais é o pequeno tamanho das partículas, frequentemente abaixo de 2  $\mu\text{m}$ , que os distingue como grupo e é responsável por muitas de suas propriedades (ARNOTT, 1965). A identificação dos argilominerais, assim como dos compostos lamelares em geral, é feita através da técnica de difração de raios X (DRX), que fornece informações sobre a organização dos planos atômicos, cristalinidade e distância basal (ZATTA, 2013). Os picos de difração de raios X mais importantes para a caracterização dos argilominerais estão na região do espaçamento basal ( $2^\circ$  a  $10^\circ$   $2\theta$ , radiação de Cu) e a reflexão (060) (em torno de  $60^\circ$   $2\theta$ , radiação de Cu), utilizada no diagnóstico de diversas estruturas e tipos composicionais (AUERBACH et al., 2004).

Técnicas de infravermelho fornecem dados restritos das estruturas dos argilominerais, sendo mais importantes quando existem cátions orgânicos intercalados, pois o IR é menos sensível a diferenças na estrutura dos argilominerais do que métodos como DRX e RMN (ressonância magnética nuclear). Apenas absorbâncias mais largas são observadas para bandas de vibração tetraédricas do Si-O e Si-O-Si, em aproximadamente  $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ , Al-O próximo a  $600 \text{ cm}^{-1}$  e frequências de vibração do Fe, Al ou Mg octaédricos próximo a  $800 - 900 \text{ cm}^{-1}$ . Uma das regiões mais úteis do IR para argilominerais puros contém modos vibracionais de OH em  $3500$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  (AUERBACH et al., 2004).

A montmorilonita é um argilomineral do tipo 2:1 que pode ser utilizado em reações de obtenção de ésteres a partir da esterificação de ácidos graxos livres (AGLs). Sua composição química e fórmula da célula unitária é  $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{M}^{+1}_{0,67}$ , onde  $\text{M}^{+1}$  é um cátion monovalente e os cátions  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  compõem a folha octaédrica, enquanto o  $\text{Si}^{4+}$  compõe a folha tetraédrica. A montmorilonita natural possui déficit de cargas positivas em sua estrutura cristalina, resultado do excesso de cargas negativas na superfície das lamelas, causado por substituições isomórficas, que podem ser do  $\text{Si}^{4+}$  pelo  $\text{Al}^{3+}$  nos sítios tetraédricos e do  $\text{Al}^{3+}$  pelo  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  ou do  $\text{Mg}^{2+}$  pelo  $\text{Li}^{+}$  nos sítios octaédricos. O excesso de cargas negativas é contrabalanceado pela intercalação de cátions alcalinos, como  $\text{Na}^{+}$  e  $\text{K}^{+}$ , ou alcalinos terrosos, como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

Argilominerais ativados podem ser utilizados em diversas reações orgânicas, como alquilação, condensação, dimerização e isomerização, entre outras (NEJI et al., 2009), além das reações de esterificação (REZENDE et al., 2012; ZATTA et al., 2012a). Na reação de esterificação, argilominerais ativados por ácido foram utilizados por Neji et al. (2011), que estudaram uma argila tunisiana na esterificação etílica de ácido esteárico, enquanto a montmorilonita STx1-b foi utilizada em reações de esterificação do ácido láurico, fornecendo conversões de AGLs de 96,58 % na rota metílica (ZATTA et al., 2013) a 160 °C e de 88,44 % na rota etílica a 180 °C, após 2 h de reação (SANTOS et al., 2016).

A *montmorilonita* K10, é um material fornecido pelo fabricante após a ativação ácida e térmica da montmorilonita, resultando em um material com alta área superficial que contém sítios ácidos de Brönsted e de Lewis. Apesar de não apresentar mais as características estruturais da montmorilonita, a K10 é amplamente utilizada como uma base para a produção de vários catalisadores empregados em processos orgânicos, pois aumenta a eficiência e é mais seguro de manusear, não corrosivo, barato e fácil de separar do meio reacional (WALLIS et al., 2007). Trabalhos reportados com a *montmorilonita* K10 estão relacionados principalmente às modificações químicas, como intercalação e pilarização, uso como suporte de outros catalisadores (NANDIWALE; BOKADE, 2014; BERENDS et al., 2011; DHAKSHINAMOORTHY et al., 2011) e aplicações no craqueamento catalítico do petróleo (YAO; KAWI, 1999).

Ainda assim, Neji et al. (2009) utilizaram argilominerais baseados na montmorilonita incluindo a K10 na esterificação etílica dos ácidos esteárico, oleico e palmítico, enquanto Pires et al. (2013) empregaram esses sólidos como catalisadores para a esterificação metílica de ácido esteárico e para a transesterificação de óleos residuais. Zatta (2013) investigou a utilização da *montmorilonita* K10 em reações de esterificação etílicas e metílicas dos ácidos

láurico, oleico e esteárico, obtendo conversões acima de 95 %, seguindo planejamentos experimentais com tempo de reação fixado em 2 h.

Para atingir o objetivo específico da realização do estudo de cinéticas de esterificação, foram utilizados os resultados do trabalho de Zatta (2013) como base, no sentido de estabelecer as condições para obtenção de resultados que permitiram a realização da modelagem cinética e também a simulação da reação de esterificação pela rota etílica. Além disso, foi determinada a influência do tamanho e da presença de insaturação nas cadeias de diferentes ácidos graxos livres, para simular a utilização de ácidos graxos livres provenientes de diferentes fontes no material graxo a ser processado. O desenvolvimento do presente trabalho é baseado na utilização de um catalisador já conhecido por sua atividade catalítica na reação de esterificação, de modo a promover o aumento de escala do processo.

### 2.2.2 Glicerolatos

Glicerolatos são complexos metálicos cristalinos formados pela desprotonação do glicerol, que pode reagir com centros metálicos formando complexos com diversos metais como cálcio, ferro, níquel, cobalto, manganês, zinco, cádmio, molibdênio, etc., sendo que a fórmula empírica do complexo é  $(C_3H_5O_2M)_x$  (LISBOA et al., 2014).

A utilização de glicerolatos em reações de transesterificação possui relação com a utilização de óxidos. O óxido de cálcio (CaO) sempre se destacou entre os catalisadores sólidos básicos para produção de biodiesel, mas recentemente foi descoberto que ocorre sua reação com o glicerol produzido como produto da transesterificação, a temperaturas acima de 110 °C, produzindo diglicerolato (ou digliceróxido) de cálcio. O glicerolato de cálcio não só possui atividade catalítica em reações de transesterificação, como é provável que a fase ativa em reações que utilizam o óxido de cálcio, na realidade, seja o próprio glicerolato de cálcio (KOUZU, 2009; LÓPEZ GRANADOS, 2010; LEÓN-REINA, 2013).

Diversos autores empregaram o glicerolato de cálcio em reações de transesterificação, entre eles Lukic et al. (2016), que apresentam também um levantamento de outros trabalhos que já utilizaram o mesmo sólido. Glicerolatos de diversos metais também tiveram seu uso relatado, como o glicerolato de potássio (PRADHAN et al., 2017), de lítio (WANG et al., 2015), de manganês, ferro, cobalto (LAU et al., 2016), estrôncio, bário (LISBOA et al., 2014) e zinco (LAU et al., 2016; LISBOA et al., 2014).

Neste trabalho, as reações de transesterificação foram realizadas na presença de monoglicerolato de zinco, que possui atividade nesse tipo de reação, tem uma alta estabilidade



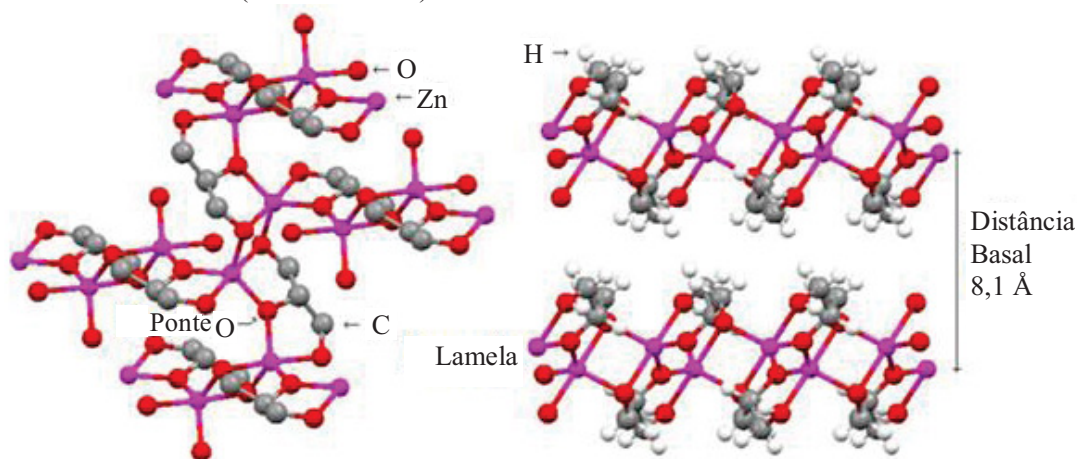
térmica (cerca de 250 °C) e, da mesma forma que ocorre com o glicerolato de cálcio, é um produto formado *in situ* na transesterificação do óleo de soja, podendo ser sintetizado também pela coordenação de ânions glicerolato com cátions de zinco (LISBOA, 2013). O monoglicerolato de zinco possui baixa basicidade, comparada a outros glicerolatos, mas é bastante estável e ativo a altas temperaturas em sistemas fechados (LISBOA et al., 2014).

O monoglicerolato de zinco tem sido utilizado nas indústrias farmacêutica e de cosméticos, possuindo um papel importante devido a sua não toxicidade e atividade anti-inflamatória. Também é utilizado na composição de lubrificantes, como estabilizante térmico de polímeros como o PVC, como suplemento alimentar e também em borrachas. Também pode ser utilizado para os mesmos fins do óxido de zinco, podendo proteger a pele de danos recebidos por radiações UV, como queimaduras de sol, câncer, envelhecimento precoce e fotoalergias, além de prevenir a proliferação microbiana (LISBOA, 2013; LISBOA et al., 2013; LISBOA et al., 2014).

Na estrutura do monoglicerolato de zinco, os átomos de zinco estão coordenados por átomos de oxigênio à molécula do ânion glicerolato em uma geometria de bipirâmide-trigonal. Cada átomo de zinco compartilha cinco átomos de oxigênio de três glicerolatos diferentes e cada glicerolato está conectado a três átomos de zinco diferentes. As lamelas são construídas por pontes entre os átomos de oxigênio do ânion glicerolato e os centros metálicos, nesse caso os átomos de zinco, enquanto entre as lamelas existem apenas átomos de hidrogênio suspensos. As lamelas estão empacotadas ao longo da distância basal (direção  $h00$ ), conforme a FIGURA 2.11, e os cristais possuem propensão de clivagem paralela ao plano (100), fato do qual deriva as suas excelentes propriedades como lubrificante (MOLESKI, 2006; LISBOA et al., 2013; LISBOA et al., 2014).

Os padrões de difração de raios X dos cristais de monoglicerolato de zinco apresentam picos característicos em torno de 10° (100), 17° (011), 20° (111) e 28° (211) (2 $\theta$ , radiação de Cu). A orientação dos cristais do monoglicerolato de zinco ocorre ao longo do eixo (100). Segundo Hambley e Snow (1983 apud Reinoso et al., 2014), os átomos de zinco formam ligações com os ânions glicerolato formando lamelas poliméricas que são dispostas paralelas umas às outras. Desta maneira, pode ser presumido que a orientação preferencial observada no plano (100) é devido à estrutura lamelar do monoglicerolato de zinco.

FIGURA 2.11 – EMPILHAMENTO DE LAMELAS DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO (CCDC 1243918)



FONTE: Lisboa et al. (2013).

A partir do espectro de FTIR, a análise dos modos vibracionais do monoglicerolato de zinco deve fornecer uma banda larga em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação O-H e outras bandas mais estreitas em  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ , cujas energias são referentes às vibrações dos grupos C-H e  $\text{CH}_2$ . A ligação C-O é observada em duas bandas, próximas a  $1900\text{ cm}^{-1}$  e a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , sendo a primeira vibração referente ao estiramento da ligação C-O em que o oxigênio ligado ao carbono faz ligação de hidrogênio ( $\text{C-O}\cdots\text{H-O}$ ) e em  $2500 - 2700\text{ cm}^{-1}$  devem ser observadas vibrações referentes a ligações de hidrogênio  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ . A confirmação da coordenação do metal ao ânion glicerolato é feita a partir da verificação de uma banda estreita em torno de  $900\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao conjunto de ligações Zn-O-C, e de bandas referentes aos estiramentos da ligação metal oxigênio (Zn-O), em torno de  $650\text{ cm}^{-1}$  e de  $400\text{ cm}^{-1}$  (LISBOA, 2014).

A transesterificação metílica do óleo de soja foi estudada no trabalho de Lisboa et al. (2013), através de um planejamento experimental com tempo de reação fixado em 2 h, em que foi atingida conversão praticamente total de triacilgliceróis, com obtenção de teores de éster entre 96,9 % e 98,4 %, em reação realizada a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  com razão molar de 50:1. Outro trabalho, de Reinoso et al. (2014), determinou a constante cinética e a energia de ativação na faixa de  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A transesterificação metílica do óleo de soja forneceu conversão de triacilgliceróis de 96,8 % e teor de ésteres de 76,6 %, a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e após 6 h de reação com razão molar metanol:óleo de 30:1. Para atingir o objetivo específico da realização do estudo cinético de reações de transesterificação, foram estudadas as rotas etílica e metílica utilizando o glicerolato de zinco como catalisador, buscando aumentar a velocidade da reação através do aumento de temperatura (faixa entre  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), uma vez que o catalisador apresenta

uma boa estabilidade térmica e, assim, é capaz de suportar temperaturas mais altas. Com isto, deve ser consolidada a base para que outro objetivo específico seja alcançado, que é o de realizar o processamento de matérias-primas graxas com acidez elevada através de reações sequenciais de esterificação e transesterificação utilizando catalisadores sólidos, visando obter altos teores de ésteres após o processamento.



### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

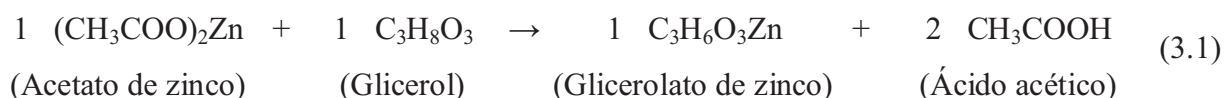
#### 3.1 PREPARO DOS CATALISADORES

##### 3.1.1 Argilomineral

Para o desenvolvimento do estudo das reações de esterificação, foi empregado como catalisador a *montmorilonita* K10 comercial (Sigma-Aldrich, código 69866, número CAS 1318-93-0). Este sólido foi utilizado conforme fornecido pelo fabricante e sua obtenção ocorre a partir de um tratamento de ativação ácida do argilomineral montmorilonita. Assim, metais em posições octaédricas são removidos de sua estrutura, destruindo as lamelas, eliminando as impurezas e alterando sua composição química e estrutural, levando à criação de sítios ácidos e aumentando a porosidade e a área superficial (ZATTA et al., 2013).

##### 3.1.2 Glicerolato de zinco

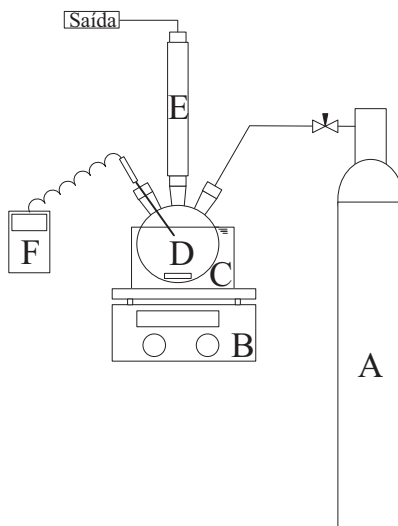
Para a síntese do glicerolato de zinco foram utilizados como reagentes o acetato de zinco dihidratado (Sigma-Aldrich,  $\geq 98$  %, código V000425, número CAS 5970-45-6) e o glicerol (Synth,  $\geq 99$  %, código G1004, número CAS 56-81-5). Para a purificação, foram utilizados etanol anidro (Neon,  $\geq 99,5$  %, código 03467, número CAS 64-17-5) e água deionizada descarbonatada. O aparato experimental utilizado é apresentado na FIGURA 3.1 e consiste de um balão de três bocas (D) no qual são adaptados um condensador (E), um termopar conectado a um indicador de temperatura (F) e a tubulação de entrada do gás  $N_2$  proveniente do cilindro (A), utilizado para remover o ácido acético formado durante a reação de obtenção do glicerolato de zinco, conforme mostrado na equação (3.1).



O balão permaneceu imerso em banho térmico (C), que é um recipiente com glicerina, pelo tempo de reação fixado em 2 h e a temperatura dentro do balão foi mantida em uma faixa entre 120 °C e 130 °C utilizando uma chapa de aquecimento (B) que também fornece a agitação magnética. A temperatura do meio reacional deve ser controlada para que não ultrapasse a faixa de temperatura estabelecida, evitando que ocorra a degradação térmica

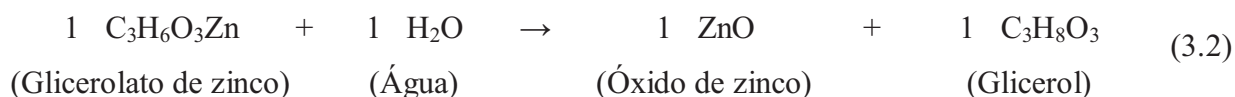
dos reagentes e do produto final. Com esse sistema, é possível conectar balões de diferentes volumes, conforme a quantidade de glicerolato de zinco a ser sintetizada. Esse método de síntese utiliza o refluxo de glicerol hidratado e foi empregado por Dong e Feldmann (2012) e também por Lisboa (2014), em um trabalho recente do grupo de pesquisas.

FIGURA 3.1 – APARATO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE DO MONOGLICEROLATO DE ZINCO



LEGENDA: A) cilindro de N<sub>2</sub>; B) chapa de aquecimento e agitação magnética; C) banho térmico; D) balão de três bocas; E) condensador de refluxo; F) indicador de temperatura.

Após a reação, o catalisador foi purificado através de três etapas de lavagem, a primeira delas com água destilada decarbonatada e as outras duas com etanol. É importante salientar que, mesmo com o aumento de escala para produção de uma quantidade maior de glicerolato de zinco, o tempo de contato desse sólido com a água não deve ser exagerado, devido à reação de hidrólise, apresentada na equação (3.2), que pode ocorrer quando a água está em excesso. Assim, o glicerolato de zinco não suportado deve ser imediatamente centrifugado após as lavagens, o que foi realizado a 4500 rpm (~ 3600 g) por 10 min. Após a lavagem, o catalisador permaneceu em estufa a vácuo a 60 °C por 24 h.



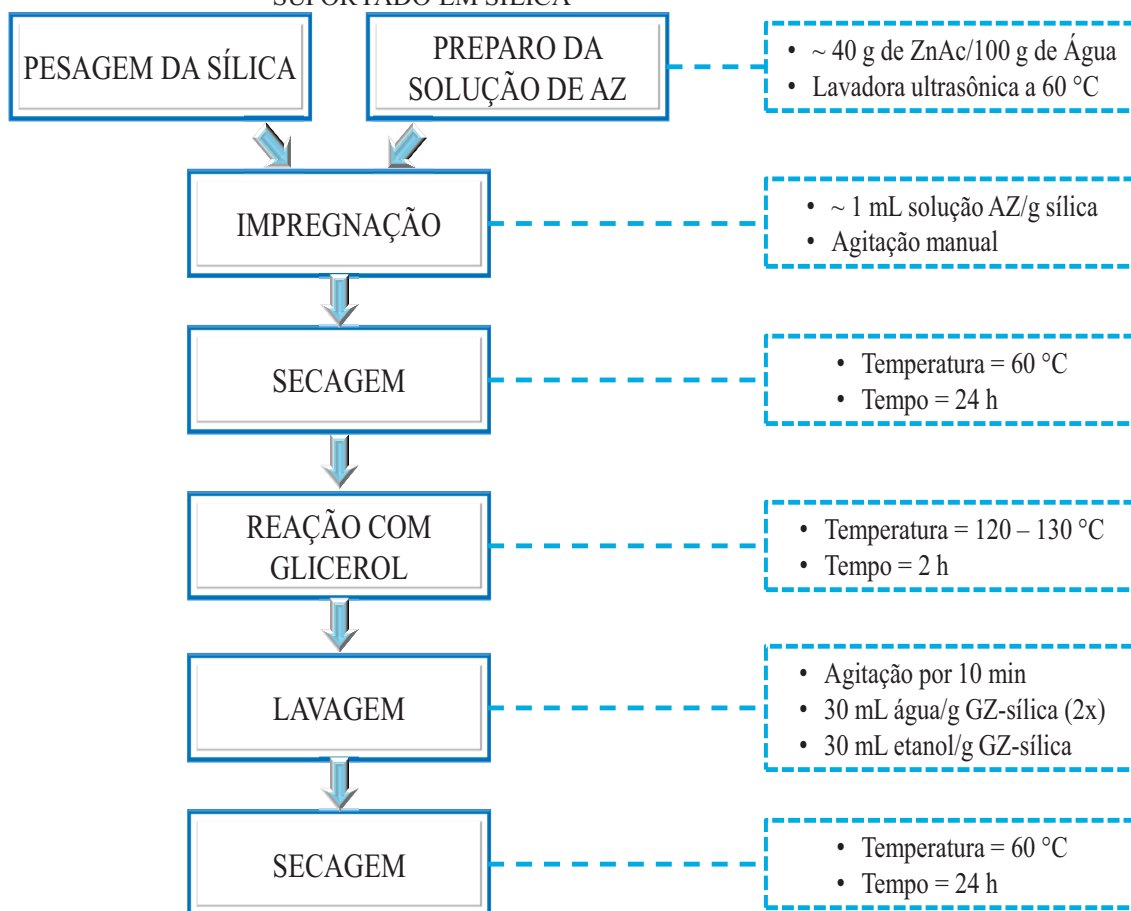
### 3.1.3 Glicerolato de zinco suportado

Buscando adaptar o catalisador e permitir a utilização de um reator de leito fixo, dois tipos de suporte à base de sílica mesoporosa, gentilmente fornecidos pela empresa Fuji Silysia

(CARIACT Q-15 e CARIACT Q-50) com tamanhos de partícula entre 1,7 e 4,0 mm, foram utilizados para a síntese do glicerolato de zinco suportado. Segundo os certificados de análise, fornecidos pelo fabricante dos suportes, a sílica Q-15 apresenta área superficial de 203 m<sup>2</sup>/g, volume de poros de 0,98 mL/g e diâmetro médio de poros de 16,1 nm, enquanto a sílica Q-50 apresenta área superficial de 68 m<sup>2</sup>/g, volume de poros de 1,00 mL/g e diâmetro médio de poros de 50,0 nm.

Basicamente, a estratégia utilizada consistiu em impregnar o acetato de zinco dihidratado (AZ) no suporte e então realizar a reação com glicerol para que o glicerolato de zinco (GZ) fosse formado no interior dos poros. A forma de impregnação e outras variáveis foram determinadas a partir de testes preliminares e, ao final destes, foi elaborado um protocolo para a obtenção do glicerolato de zinco suportado em sílica que é apresentado na FIGURA 3.2.

FIGURA 3.2 – PROTOCOLO PARA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA



Alguns critérios foram estabelecidos para a avaliação do melhor procedimento de impregnação do suporte de sílica. O primeiro deles é que o acetato de zinco deve estar

depositado no interior dos poros do suporte e não em sua superfície externa, para evitar o entupimento e a consequente perda da área superficial do suporte. Os experimentos previamente realizados indicaram uma tendência de deposição de sólidos na superfície externa dos poros quando a solução de acetato de zinco estava supersaturada. Por outro lado, como a concentração de acetato de zinco também não pode ser muito pequena, pois o suporte é inerte e assim a massa do catalisador suportado necessária para a reação poderia ser muito alta, optou-se por utilizar uma solução saturada do sal precursor.

O método que forneceu os melhores resultados nesses experimentos e que, por este motivo, será utilizado para a impregnação do acetato de zinco no suporte é o da Impregnação Úmida (IU, ou *Incipient Wetness Impregnation*, em inglês), também utilizado por diversos autores, como Delannoy et al. (2006), Numwong et al. (2012) e Newman et al. (2014).

A solução aquosa com a concentração desejada de acetato de zinco foi preparada utilizando uma lavadora ultrasônica (marca Eco-sonics, modelo Q-5.9/37, frequência e potência ultrassônicas de 37 kHz e 165 W, respectivamente) a 60 °C, para auxiliar a solubilização dos sólidos na água destilada decarbonatada. As soluções foram adicionadas ao suporte de acordo com a massa de sílica e respeitando o volume dos poros, conforme os valores fornecidos pelo fabricante, que para o suporte Q-15 é de 0,98 mL/g e para o Q-50 de 1,00 mL/g. As esferas de sílica foram acondicionadas em um béquer e, após a adição da solução de acetato de zinco, foi promovida uma agitação do béquer para garantir que o suporte de sílica absorvesse toda a solução. Finalmente, as amostras foram deixadas em estufa à vácuo a 60 °C por 24 h para remoção da água. Ao final desta etapa, é obtido o acetato de zinco suportado, que deve ser utilizado na reação com glicerol para a obtenção de glicerolato de zinco suportado, conforme descrito na seção 3.1.2. Ao contrário da síntese do glicerolato de zinco não suportado, após a lavagem não foi necessário centrifugar o material suportado para separação de fases sólido-líquido.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Para a caracterização dos catalisadores, foram realizadas as seguintes análises: difração de raios X, espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise térmica por termogravimetria (TGA).

As análises de DRX fornecem informações que permitem identificar a organização dos planos atômicos, a cristalinidade e a distância basal e foram realizadas no Laboratório de

Óptica de Raios X e Instrumentação (LORXI - UFPR), em um equipamento Shimadzu, modelo XRD-7000, que utiliza o comprimento de onda do cobre ( $\text{Cu K } \alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ ). As análises foram feitas na faixa de  $3^\circ$  a  $40^\circ$  ( $2\theta$ ) com passo de  $0,02^\circ$ , velocidade de escaneamento de  $2^\circ/\text{min}$ , voltagem de 40 kV e corrente de 20 mA.

As análises de FTIR permitem identificar bandas referentes às vibrações de grupos funcionais ou ligações e foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho, do Departamento de Química (UFPR), em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB100, de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , em modo de transmissão, com 32 varreduras. Para esta análise, são utilizadas pastilhas de brometo de potássio (KBr) com cerca de 1 % da massa correspondendo às amostras.

As análises de microscopia permitem identificar a morfologia dos compostos formados e foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UFPR), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Tescan, modelo Vega LMU, que possui resolução de 3 nm, enquanto as análises de MEV/EDS foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 450 FEG, que possui resolução de 1 nm e utiliza detector Apolo X SDD para realizar as análises químicas elementares por EDS com resolução de 131 eV.

As análises de TGA fornecem informações referentes a eventos de dessorção de água superficial e de reações de oxidação e foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química (UFPR), em um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGA 4000, utilizando cerca de 10 mg de amostra, ar sintético a uma vazão de 50 mL/min e com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , desde  $30^\circ\text{C}$  até  $1000^\circ\text{C}$ .

### 3.3 DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE REAÇÕES QUÍMICAS

Para o estudo das reações de esterificação, foram utilizados: *montmorilonita* K10 (Sigma-Aldrich, código 69866, número CAS 1318-93-0), ácido láurico (Sigma-Aldrich,  $\geq 98\%$ , código W261408, número CAS 143-07-7), ácido oleico (Sigma-Aldrich,  $\geq 90\%$ , código 364525, número CAS 112-80-1), ácido esteárico (Sigma-Aldrich,  $\geq 95\%$ , código 175366, número CAS 57-11-4), etanol anidro (Neon,  $\geq 99,5\%$ , código 03467, número CAS 64-17-5) e metanol (Neon,  $\geq 99,8\%$ , código 00495, número CAS 67-56-1). Para as reações de transesterificação utilizando catalisador sólido, foram utilizados óleo de soja refinado (Coamo), etanol anidro (Neon,  $\geq 99,5\%$ ) e metanol (Neon,  $\geq 99,8\%$ ), além de glicerolato de zinco e de uma mistura de ésteres sintetizados previamente. O estudo da cinética de reações

químicas foi realizado no LACTA (Laboratório de Cinética e Termodinâmica Aplicada - UFPR), que possui toda a estrutura necessária, incluindo reatores da marca Parr® com diversas capacidades e que vêm sendo amplamente utilizados na elaboração dos trabalhos do grupo de pesquisas, sendo que neste trabalho foi utilizado o reator com vaso de 300 mL, equipado com indicador de pressão e controladores de agitação e de temperatura.

Esse reator permite a retirada de alíquotas do seu interior, a partir de um sistema de amostragem que consiste de um tubo fixado no interior do reator Parr e que se estende até perto do fundo do copo do reator. Ao abrir a válvula de amostragem, o meio reacional é empurrado para fora do reator devido à diferença de pressão (o reator está pressurizado a um valor próximo da pressão de vapor da mistura reacional). Após o fechamento da válvula, uma pequena quantidade do meio de reação continua no tubo e deve ser descartada antes de cada amostragem, pois sua concentração não é condizente com aquela de dentro do reator.

A válvula de amostragem que permite o controle da retirada de amostras é do tipo agulha e as alíquotas foram coletadas em tubos de ensaio acoplados a uma rolha ao final da tubulação de amostragem. Durante a amostragem, o tubo de ensaio era mantido imerso em um frasco contendo água e gelo, portanto com temperatura de aproximadamente 0 °C, para condensar os componentes da forma mais rápida possível e evitar perdas de éster. O álcool, no entanto, apresenta um menor ponto de ebulição, de forma que se optou por removê-lo de todas as amostras antes da realização das análises, para evitar que suas perdas no momento das amostragens tivessem influência nos resultados.

As velocidades de agitação ótimas foram estudadas em trabalhos anteriores e então fixadas em 500 rpm tanto para as reações de esterificação como para as reações de transesterificação (ZATTA et al., 2013; LISBOA et al., 2013). O grau de agitação também foi considerado suficiente para manter o meio reacional com a mesma concentração em toda a extensão do reator. A partir desta consideração, foi formulada a hipótese de que as alíquotas retiradas apresentavam exatamente a mesma concentração do interior do reator e com isso a quantidade retirada durante as amostragens não afetava os valores das conversões experimentais. Para comprovar esta hipótese, foram realizadas reações de esterificação de validação, com e sem a retirada de alíquotas, em condições escolhidas aleatoriamente.

A quantidade empregada de cada reagente foi estimada de modo que a mistura reacional tivesse um volume correspondente a cerca de 80 % do volume total do reator (em torno de 240 mL). O tempo inicial de reação ( $t = 0$ ) foi estabelecido como o momento em que o aquecimento do reator foi ligado e, após a temperatura do meio reacional atingir a temperatura do planejamento, uma amostra de 2 mL era retirada de dentro do reator. As

amostragens seguintes foram realizadas seguindo tempos de reação que variaram com o tipo de reação e com a presença ou não de catalisador. Com exceção da primeira amostragem, as demais alíquotas foram obtidas após o descarte de 1 mL de amostra retida no sistema de amostragem, garantindo que estas fossem representativas do meio reacional no interior do reator. Para que as amostragens não afetassem as cinéticas de reação, o número máximo de alíquotas foi fixado em 6, correspondendo a aproximadamente 17 mL retirados do interior do reator, ou seja, menos de 10 % do volume inicial utilizado em cada reação. A pressão no interior do vaso de reação era correspondente à pressão de vapor da mistura nas temperaturas utilizadas.

Após a amostragem, o catalisador foi separado por centrifugação a 3500 rpm por 10 min e a seguir o álcool foi removido por evaporação a 50 °C utilizando uma estufa com circulação de ar a pressão atmosférica, na qual as amostras foram deixadas por tempos que variaram de 24 h a 48 h, conforme a razão molar utilizada (uma vez que maiores razões molares requerem mais tempo para que todo o álcool seja removido). Após este tratamento, o teor de ácidos graxos livres de cada amostra foi determinado através de titulação com NaOH no caso das reações de esterificação, enquanto no caso das reações de transesterificação os teores de ésteres, MAG, DAG e TAG foram determinados por cromatografia em fase gasosa.

Para alcançar o objetivo geral proposto, foram estudadas separadamente as reações de esterificação de ácidos graxos livres e de transesterificação do óleo de soja e, na sequência, foram realizadas reações de esterificação de óleo de soja acidificado com AGLs e de transesterificação utilizando uma mistura de óleo de soja e ésteres para representar a segunda etapa do processamento de material graxo com acidez elevada. Cada tipo de reação foi estudado sistematicamente utilizando os catalisadores específicos escolhidos para este trabalho, a *montmorilonita* K10 para a esterificação e o glicerolato de zinco para a transesterificação, sem que houvesse mistura desses catalisadores. Para efeito de comparação, também foram utilizados outros catalisadores para a reação de transesterificação, como o hidróxido de sódio e o molibdato de zircônio. Além disso, foram realizadas reações sequenciais em duas etapas, que incluíram processos de purificação do meio reacional após a primeira reação da sequência, para remover coprodutos, álcool e, dependendo do caso, o catalisador. A descrição de todas as reações realizadas é apresentada na TABELA 3.1, que apresenta também o tipo de álcool utilizado.

Devido ao grande número de variáveis que podem ter influência nessas reações, algumas condições reacionais foram estabelecidas a partir de estudos anteriores, nos quais as reações foram realizadas seguindo planejamentos experimentais com tempo de reação



mantido fixo e com alteração de outras variáveis (ZATTA, 2013; LISBOA et al., 2013). Desta maneira, puderam ser escolhidas as razões molares, temperaturas e quantidades de catalisador, que variaram de acordo com os tipos de reação e de álcool utilizado, além da velocidade de agitação, fixada em 500 rpm para todas as reações, conforme mencionado anteriormente. Neste trabalho, também foram conduzidos experimentos sem catalisadores, para verificar o ganho proporcionado por estes, tanto na conversão de AGLs como na quantidade de TAG consumido e de ésteres formados.

TABELA 3.1 – DESCRIÇÃO DAS REAÇÕES REALIZADAS DURANTE O DESENVOLVIMENTO DESTE TRABALHO

REAÇÃO	ETAPAS	MATÉRIA GRAXA			ÁLCOOL		CATALISADOR			
		AGL	OS	EEAG	EtOH	MetOH	K10	GZ	MZ	NaOH
ESTERIFICAÇÃO	1	x			x		x			
ESTERIFICAÇÃO	1	x				x	x			
ESTERIFICAÇÃO	1	x	x		x		x			
ESTERIFICAÇÃO	1	x	x			x	x			
ESTERIFICAÇÃO	2	x	x	x	x		x			
TRANSESTERIFICAÇÃO	1		x		x			x		
TRANSESTERIFICAÇÃO	1		x			x		x		
TRANSESTERIFICAÇÃO	1		x			x			x	
TRANSESTERIFICAÇÃO	1		x		x					x
TRANSESTERIFICAÇÃO	1		x			x				x
TRANSESTERIFICAÇÃO	2		x	x	x			x		
TRANSESTERIFICAÇÃO	2	x	x	x		x		x		

Para o estudo das reações de esterificação de ácidos graxos livres, o catalisador utilizado foi a *montmorilonita* K10 e foram utilizados os ácidos láurico (C14:0), esteárico (C18:0) e oleico (C18:1), para determinar como o tamanho da cadeia e a presença de insaturação nas moléculas de ácidos graxos livres poderia afetar as cinéticas de reação. Para os estudos de transesterificação, o óleo de soja foi escolhido como a fonte de TAG, pois é a matriz oleosa mais utilizada no Brasil para a produção de biodiesel, conforme pode ser verificado através dos boletins do biodiesel elaborados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O catalisador utilizado nesta etapa foi o glicerolato de zinco, que também possui atividade em reações de esterificação de AGLs puros ou em mistura com óleo de soja (teor de acidez de 10 %), conforme demonstrado por Reinoso et al. (2014), mas a presença dos AGLs causa uma série de transformações no sólido,



com a formação de carboxilato de zinco. Desta maneira, para manter o catalisador sob a forma de glicerolato de zinco durante todo o período da reação, não foram realizadas reações utilizando este sólido para o processamento de óleos com acidez elevada.

As reações sequenciais de esterificação etílica de óleo acidificado catalisada por *montmorilonita* K10 foram realizadas de tal maneira que o etanol foi removido assim que o tempo de reação de 30 min foi atingido. Para esse estudo, o tubo pescador do sistema de amostragens foi removido e, ao abrir a válvula, o etanol era retirado devido ao seu baixo ponto de ebulição. Esse procedimento levou cerca de 5 min para ser concluído e foi realizado para evitar que a reação continuasse ocorrendo durante o resfriamento do reator. Após a remoção completa do etanol, era possível a abertura do reator para a adição da mesma quantidade removida de etanol fresco, permitindo o início da segunda reação. Assim, não foram realizadas amostragens durante o estudo dessas reações e as composições foram determinadas somente ao final das duas etapas de reação.

No caso de reações sequenciais de transesterificação, o reator foi resfriado através da passagem de água à temperatura ambiente por uma serpentina posicionada no interior do reator, que não permitia contato direto entre a água e o meio reacional. A abertura do reator foi realizada quando a temperatura do meio reacional atingiu 50 °C e o conteúdo do reator foi submetido a um processo de filtração para retirada do catalisador e a um processo de destilação a vácuo para remoção do etanol, permitindo assim a ocorrência da separação de fases. Então, a fase pesada, rica em glicerina, foi descartada, enquanto a fase leve seguiu para a segunda reação, após ter sua massa determinada e após a retirada de uma alíquota a ser analisada por CG.

Também foram realizadas reações sequenciais para representar o processamento de óleos com acidez elevada. Uma vez que a estratégia escolhida neste trabalho é de realizar uma etapa de esterificação utilizando a *montmorilonita* K10, essas reações também foram conduzidas na presença de triacilgliceróis para verificar como essa espécie afeta a cinética de esterificação dos AGLs, qual a influência do catalisador sobre o TAG e quais as condições necessárias para que altas conversões de AGLs em ésteres sejam alcançadas.

A simulação do processamento de óleos com acidez elevada foi realizada em duplicata e, além da reação sequencial de esterificação e de transesterificação, foram realizadas as etapas de purificação. Após a primeira etapa, o meio reacional foi resfriado em um processo que levou cerca de 25 min e então retirado do reator e deixado em repouso para separação do catalisador por decantação por, no mínimo, 12 h. Em seguida, o metanol foi retirado por destilação a vácuo e a fase não volátil foi novamente deixada em repouso para

garantir que a mínima quantidade possível de argilomineral permanecesse em suspensão, evitando sua presença na segunda etapa de reação. Após a segunda etapa das reações, o resfriamento foi realizado da mesma maneira, mas a remoção do metanol foi realizada antes da separação do glicerolato de zinco, pois sua presença pareceu dificultar a decantação do catalisador. Após a evaporação do álcool, o material foi deixado em repouso para separação tanto do glicerol quanto do glicerolato de zinco. A fase leve foi então lavada 3 vezes com água destilada a 60 °C para remover traços de glicerol e filtrada com sulfato de sódio anidro.

Em decorrência da estratégia para processamento de óleos com acidez elevada, após a reação de esterificação, a corrente de material que segue para a transesterificação com glicerolato de zinco também possui ésteres em sua composição. Para representar esse processamento e, ao mesmo tempo, evitar que a presença de AGLs tivesse impacto no catalisador, conforme citado anteriormente, foi sintetizada uma mistura padrão contendo um alto teor de ésteres para ser adicionada ao óleo de soja. Neste trabalho, foram utilizados teores de até 40 % de acidez, sendo que para coprodutos gerados no processo de refino desse óleo vegetal, a acidez está na faixa de 30 % a 60 %, como também mencionado anteriormente. Industrialmente, a acidez da matéria-prima pode ser adequada a esse valor através da mistura de materiais graxos conforme a necessidade de aumentar ou diminuir a quantidade de AGLs presentes, de modo a amortecer as oscilações no reator e possibilitar sua operação plena.

Finalmente, após as reações de transesterificação utilizando glicerolato de zinco, esse catalisador foi separado do meio reacional através de filtração e lavado conforme o procedimento descrito anteriormente na seção 3.1.2, permitindo a realização de análises para determinar sua integridade após as reações. Esse procedimento é necessário para verificar a presença de óxido de zinco, decorrente da degradação térmica do glicerolato de zinco, ou de carboxilatos de zinco, devido à interação do glicerolato de zinco com AGLs.

### 3.4 SÍNTESE DA MISTURA DE ÉSTERES

Para a obtenção da mistura padrão de ésteres foi empregado o catalisador convencional de transesterificação, que é o hidróxido de sódio (Vetec,  $\geq 97$  %, código V003800, número CAS 1310-73-2), além de etanol (Neon,  $\geq 99,5$  %, código 03467, número CAS 64-17-5) e óleo de soja refinado (Coamo).

Vários trabalhos reportaram a transesterificação etílica de diversas fontes de triacilgliceróis utilizando catálise homogênea e condições distintas de razão molar, quantidade de catalisador e temperatura (BRUNSCHWIG et al., 2012). Neste trabalho, a reação foi

realizada utilizando hidróxido de sódio como catalisador em uma reação com razão molar etanol:óleo de soja de 6:1 e 0,6 % de catalisador em relação à massa de óleo de soja. O tempo da reação foi de 1 h, com temperatura entre 55 °C e 60 °C e sob agitação vigorosa. Primeiramente, o etanol e o hidróxido de sódio foram misturados no balão de reação, que permaneceu em condições de refluxo para evitar perdas do etanol. Quando a temperatura da mistura atingiu a faixa desejada, o óleo de soja foi adicionado e o cronômetro foi iniciado.

Para obter um alto teor de ésteres, foram realizadas duas etapas de reação utilizando as condições reacionais descritas anteriormente. Após a primeira reação, foi realizada a lavagem dos ésteres utilizando, para cada batelada realizada no balão de 250 mL, 60 mL de água ácida (com adição de 2 mL de HCl 38 %) na primeira lavagem e 60 mL de água morna (a 60 °C) nas duas lavagens seguintes. Na sequência, a fase leve foi destilada a vácuo para retirada do etanol remanescente e, após esse processo, a mistura estava pronta para ser utilizada na segunda reação. Nas condições reacionais empregadas, o rendimento em ésteres esperado é de cerca de 90 %, de modo que as quantidades de etanol e de catalisador utilizadas na segunda etapa foram calculadas com base nesse rendimento e na massa obtida após a destilação. Ao final da segunda reação, os mesmos procedimentos de lavagem e remoção do álcool foram realizados e, então, a mistura foi filtrada com sulfato de sódio anidro para remoção de possíveis sabões e deixada em estufa a 60 °C durante a noite. O biodiesel padrão teve seu teor de acidez analisado por titulação, enquanto os teores de MAG, DAG, TAG e éster foram determinados por cromatografia em fase gasosa.

### 3.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

#### 3.5.1 Análise de acidez

Para esta análise, foram utilizados etanol hidratado (Neon,  $\geq 95,0$  %, código 00464, número CAS 64-17-5), hidróxido de sódio (Vetec,  $\geq 97$  %, código V003800, número CAS 1310-73-2) e fenolftaleína (Sigma-Aldrich, código 105945, número CAS 77-09-8) como indicador. O teor de ácidos graxos livres foi obtido através de uma metodologia adaptada do método AOCS 5a-40, proposta por Rukunudin et al. (1998). Estudos anteriores demonstraram que esta metodologia apresenta boa concordância com métodos como HPLC (CORDEIRO et al., 2012) e RMN (ZATTA et al., 2012b), com desvios quadráticos médios (*rmsd*) de 1,33 % e 0,59 %, respectivamente. O procedimento de titulação com solução de hidróxido de sódio, cuja concentração em mol/L era determinada por padronização com

biftalato de potássio, foi realizado em duplicatas e o valor da acidez é calculado de acordo com a equação (3.3), adaptada da literatura (RUKUNUDIN et al., 1998).

$$\text{Acidez}(\%) = 100 \cdot \frac{M \cdot V \cdot f \cdot C}{m} \quad (3.3)$$

onde:

M = massa molar do ácido graxo livre (g/mol); V = volume da solução padrão de NaOH (L); f = fator de correção da concentração da solução de NaOH; C = concentração molar da solução de NaOH (mol/L); m = massa da amostra (g)

Como os AGLs foram utilizados conforme fornecidos pelo fabricante, foi necessário analisar cada um deles antes das reações, para evitar que impurezas (em sua maior parte, outros AGLs, conforme os certificados de análise) afetassem os resultados. Assim, as conversões foram calculadas utilizando a equação (3.4), que consiste da comparação entre os valores de acidez do material graxo antes da reação e das amostras retiradas do reator.

$$X(\%) = 100 \cdot \frac{(C_{AGL0} - C_{AGL})}{C_{AGL0}} \quad (3.4)$$

onde:

X = conversão (%);  $C_{AGL0}$  = acidez do material graxo antes da reação de esterificação (%);  $C_{AGL}$  = acidez das amostras retiradas do reator (%)

### 3.5.2 Cromatografia em fase gasosa

Para a análise de cromatografia em fase gasosa, foram utilizados o MSTFA *N*-metil-*N*-(trimetilsilil) trifluoroacetamida (Sigma-Aldrich,  $\geq 98,5$  %, código 69479, número CAS 24589-78-4) como agente derivatizante, heptano (Sigma Aldrich,  $\geq 99$  %, código 34873, número CAS 142-82-5) e os padrões internos palmitato de etila (Sigma-Aldrich,  $\geq 98,5$  %, código 67107, número CAS 628-97-7), palmitato de metila (Sigma-Aldrich,  $\geq 99$  %, código P5177, número CAS 112-39-0) e tricaprina (Supelco, solução 8 mg/mL, código 44897, número CAS 621-71-6). Curvas de calibração foram obtidas utilizando os padrões linoleato de etila (Sigma-Aldrich,  $\geq 97,0$  %, código 73539, número CAS 544-35-4), linoleato de metila (Sigma-Aldrich,  $\geq 98,5$  %, código 62280, número CAS 112-63-0), monooleína (Supelco, solução 5 mg/mL, código 44893-U, número CAS 111-03-5), dioleína (Supelco, solução

5 mg/mL, código 44894-U, número CAS 2465-32-9 e trioleína (Supelco, solução 5 mg/mL, código 44895-U, número CAS 122-32-7). O procedimento seguiu as normas recomendadas para a quantificação de ésteres (EN 14103) e de MAG, DAG e TAG (EN 14105).

As amostras foram preparadas diluindo 100  $\mu$ L das alíquotas retiradas do reator, após a remoção de catalisador, álcool e água, em volumes apropriados de heptano ou de etanol, conforme a necessidade de solubilizar o glicerol formado durante as reações. Em seguida, 150  $\mu$ L da amostra diluída foram adicionados em um *vial*, assim como 150  $\mu$ L de solução contendo os padrões internos (butanotriol, ácido láurico, palmitato de metila ou palmitato de etila e tricaprina) e 100  $\mu$ L do derivatizante MSTFA. A adição do MSTFA permite a ocorrência da reação de derivatização e após 25 min foram adicionados 1,1 mL de heptano, de forma que o volume final fosse de 1,5 mL. Os cálculos de diluição foram efetuados de tal forma que a concentração de amostra nos *vials* estivesse em torno de 1 mg/mL.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo a gás (marca Shimadzu, modelo GC 2010 Plus) com detector de ionização de chama (FID), a coluna utilizada era do tipo *Select Biodiesel* (marca Agilent, 15 m x 0,32 mm x 0,10  $\mu$ m) e com modo de injeção *split* (1:10). As temperaturas do injetor e do forno foram programadas para 380 °C e 400 °C, respectivamente. A temperatura inicial do forno foi deixada em 50 °C e a rampa de temperatura foi programada para aumentar 15 °C/min até 180 °C, 7 °C/min até 230 °C e 10 °C/min até 380 °C, permanecendo nesta temperatura por 6 min. O hélio foi utilizado como gás de arraste a uma vazão de 29,2 cm<sup>3</sup>/min. Os tempos de retenção foram determinados previamente utilizando padrões cromatográficos dos compostos de interesse e a quantificação foi possível a partir da elaboração de curvas de calibração, também utilizando padrões cromatográficos, conforme a metodologia baseada na norma europeia EN 14105.

### 3.6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO

#### 3.6.1 Temperatura

Os resultados cinéticos obtidos nas reações de esterificação etílica deste trabalho foram analisados através de uma abordagem inicial não isotérmica, que é razoável na medida em que os dados de entalpia e capacidade calorífica das espécies envolvidas são escassos e curvas de aquecimento do reator podiam ser facilmente obtidas para cada reação. A FIGURA 3.3 apresenta o diagrama de blocos da modelagem das rampas de aquecimento, que

inicia com a coleta de dados de temperatura em função do tempo, desde o instante em que o aquecimento do reator foi ligado até que a temperatura desejada fosse atingida.

FIGURA 3.3 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO



Esses dados foram correlacionados através de uma função sigmoide,  $T(t)$ , definida no intervalo  $0 \leq T(t) \leq 1$ , que foi o tipo de equação que melhor ajustou os dados de aquecimento do reator. A equação (3.5) apresenta essa função, sendo que os parâmetros foram ajustados para cada reação e o tempo ( $t$ ) é aquele decorrido a partir do momento em que o aquecimento foi ligado. A partir desse procedimento, é possível realizar a simulação das rampas de aquecimento do reator para cada cinética obtida.

$$T(t) = \frac{a}{b + e^{-c \cdot t}} \quad (3.5)$$

onde:

$T$  = temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );  $a$ ,  $b$ ,  $c$  = parâmetros ajustáveis;  $t$  = tempo (min)

### 3.6.2 Densidade

O volume do meio de reação é um parâmetro necessário para a modelagem cinética e foi calculado a partir da soma dos volumes específicos de cada componente puro, que representa o volume de uma solução considerada ideal. Os volumes específicos de cada componente foram avaliados a cada instante de tempo, a partir da relação entre a massa e sua densidade, levando em conta os valores de conversão e de temperatura em função do tempo. A FIGURA 3.4 apresenta o diagrama de blocos da modelagem da densidade de cada componente presente no meio reacional em função do tempo decorrido após o início do aquecimento do reator.

As densidades dos componentes envolvidos na reação foram estimadas ao longo do tempo de aquecimento do reator utilizando a temperatura fornecida pela simulação das rampas de aquecimento e as equações (3.6) a (3.8) após a obtenção ou ajuste dos parâmetros. Com isso, a densidade da água foi calculada a partir da equação (3.6) (DIPPR 116), enquanto

as densidades dos outros componentes foram calculadas de acordo com a equação (3.7) (DIPPR 105).

$$y = A + B \cdot \tau^{0.35} + C \cdot \tau^{2/3} + D \cdot \tau + E \cdot \tau^{4/3} \quad (3.6)$$

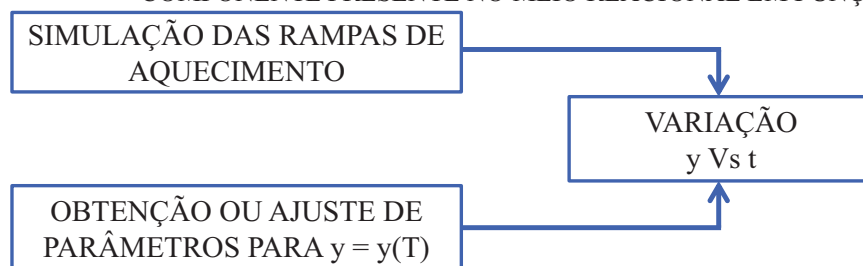
$$y = \frac{A}{B^{1 + (1-\tau)^D}} \quad (3.7)$$

$$\tau = 1 - \frac{T}{T_c} \quad (3.8)$$

onde:

$T_c$  = temperatura crítica (K);  $T$  = temperatura do meio de reação (K);  $y$  = densidade molar (kmol/m<sup>3</sup>);  $A, B, C, D, E$  = parâmetros ajustáveis

FIGURA 3.4 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DA DENSIDADE DE CADA COMPONENTE PRESENTE NO MEIO REACIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO



Os parâmetros ajustáveis da água e do etanol foram retirados do banco de dados DIPPR (*Design Institute for Physical Properties*), enquanto os parâmetros dos ácidos graxos livres e dos seus respectivos ésteres foram obtidos a partir do ajuste de dados experimentais disponíveis na literatura (PRATAS; FREITAS, 2010; NOUREDDINI; ZHU, 1997). Cabe salientar que foi necessário realizar a extrapolação dos dados experimentais disponíveis na literatura para determinar as densidades nas temperaturas utilizadas neste trabalho. As temperaturas críticas dos ácidos graxos livres e ésteres também foram retiradas de bancos de dados disponíveis (DIPPR) ou da literatura (SALES-CRUZ et al., 2010). Os valores das temperaturas críticas e dos parâmetros ajustáveis dos componentes envolvidos durante as reações são mostrados na TABELA 3.2.

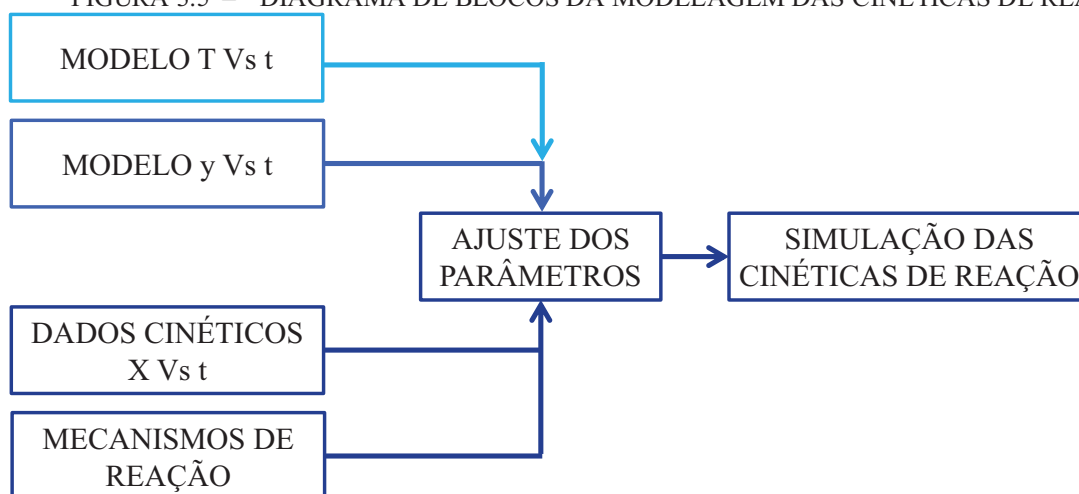
TABELA 3.2 – PARÂMETROS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DA DENSIDADE DOS COMPONENTES PUROS

Componente	Tc (K)	A	B	C	D	E
Água	647,13	17,863	58,606	-95,396	213,89	-141,26
Etanol	514,00	1,6288	0,2747	-	0,2317	-
Ácido láurico	742,68	0,0768	0,1200	-	0,1773	-
Ácido esteárico	796,65	0,0775	0,1543	-	0,1011	-
Ácido oleico	795,17	0,0676	0,1337	-	0,2018	-
Laurato de etila	722,90	0,0846	0,1349	-	0,2119	-
Estearato de etila	782,00	0,0555	0,1286	-	0,2178	-
Oleato de etila	781,54	0,0728	0,1459	-	0,2325	-

### 3.6.3 Modelagem Cinética

A modelagem das cinéticas de reação foi realizada seguindo o diagrama de blocos apresentado na FIGURA 3.5 e utiliza também os modelos da rampa de aquecimento e da densidade dos componentes em função do tempo decorrido do início do aquecimento do reator, conforme as metodologias apresentadas nas seções (3.6.1) e (3.6.2).

FIGURA 3.5 – DIAGRAMA DE BLOCOS DA MODELAGEM DAS CINÉTICAS DE REAÇÃO



As reações de esterificação de AGL envolvidas na produção de biodiesel podem ser representadas pela equação (2.5) apresentada anteriormente. Esta reação pode ocorrer com uma taxa de reação significativa mesmo na ausência de catalisador, desde que a temperatura seja suficiente para superar a barreira da energia de ativação. Desta maneira, a taxa global de reação deve levar em consideração as contribuições tanto dos efeitos térmicos (reação sem o catalisador sólido),  $r_{AGL} (NC)$ , como dos efeitos estereoquímicos (reações catalisadas por *montmorilonita* K10),  $r_{AGL} (C)$ , de acordo com a equação (3.9).

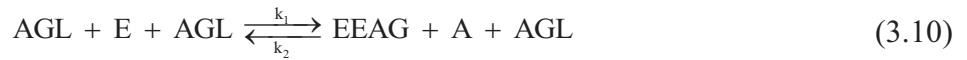


$$r_{AGL}(G) = r_{AGL}(NC) + r_{AGL}(C) \quad (3.9)$$

onde:

$r_{AGL}(G)$  = taxa global de reação;  $r_{AGL}(NC)$  = taxa da reação sem o catalisador sólido;  $r_{AGL}(C)$  = taxa da reação catalisada por *montmorilonita* K10

O mecanismo utilizado neste trabalho para a reação sem o catalisador sólido é o mesmo proposto anteriormente na literatura (MINAMI; SAKA, 2006; ALENEZI et al., 2010), que considera que esta reação é autocatalítica, com o próprio AGL atuando como catalisador ácido. Com isso, a concentração de AGL deve ser considerada em ambos os lados da equação de reação, conforme apresentado na equação (3.10), que resulta na expressão da taxa da reação sem a utilização do catalisador sólido, definida para o reagente limitante (AGL) e apresentada na equação (3.11). O modelo cinético é apresentado em termos das concentrações, que é mais adequado para o projeto de reatores. Essa abordagem considera a hipótese de que o volume dentro do reator permaneceu aproximadamente constante durante toda a reação, para simplificar os cálculos (esta hipótese foi testada para determinar sua aplicabilidade).



$$-r_{AGL}(NC) = \frac{dC_{AGL}}{dt} = k_1 \cdot C_{AGL}^2 \cdot C_E - k_2 \cdot C_A \cdot C_{EEAG} \cdot C_{AGL} \quad (3.11)$$

onde:

$k_1, k_2$  = constantes cinéticas;  $C_{AGL}, C_A, C_E, C_{EEAG}, C_{AGL}$  = concentrações molares das espécies indicadas nos subscritos (mol/L)

O termo que considera a reação catalisada pela *montmorilonita* K10 na equação (3.9) seguiu o modelo cinético proposto por Eley e Rideal para catálise heterogênea, com a hipótese de que a reação ocorre entre uma molécula de etanol adsorvida na superfície do catalisador e outra de ácido graxo livre do meio de reação, conforme relatado por Merchant et al. (2013), e que foi a condição que forneceu os melhores resultados para o ajuste dos dados experimentais. A expressão da taxa de reação para as reações catalisadas por *montmorilonita* K10 é apresentada na equação (3.12), que considera que a adsorção é a etapa controladora e, ainda, leva em consideração os coeficientes de adsorção/dessorção ( $K_i$ ) das espécies na superfície do catalisador.

Para o ajuste dos parâmetros cinéticos, os mesmos software (Matlab<sup>®</sup>) e metodologia empregados recentemente por Santos et al. (2016) também foram aplicados aos dados cinéticos experimentais obtidos neste trabalho. No entanto, também foram adicionadas sub-rotinas para estimar as rampas de aquecimento e os volumes do meio reacional. Em resumo, as constantes cinéticas foram inicialmente estimadas para as reações sem utilização de catalisador usando a equação (3.11) e para as reações catalíticas usando a equação (3.12), considerando os conjuntos de dados obtidos para todos os AGLs.

A técnica de otimização estocástica de otimização por nuvem de partículas (PSO, *particle swarm optimization*) foi utilizada para estimar os parâmetros e então a sub-rotina *fmimsearch* do Matlab<sup>®</sup> foi utilizada para minimizar a função objetivo, apresentada na equação (3.13).

Os valores experimentais de conversão dos ácidos graxos, em percentual (%), foram utilizados como dados de entrada na equação (3.14), adaptada da equação (3.4), fornecendo valores de concentração dos AGLs ao longo do tempo e, assim, as concentrações dos outros componentes também puderam ser determinadas. Estes valores foram utilizados nas equações (3.11) e (3.12) para calcular as equações diferenciais usando a subrotina do Matlab<sup>®</sup> *ODE23s* até que o valor mínimo da função objetivo (equação (3.13)) fosse atingido.

Cabe ressaltar que durante o processo de ajuste dos parâmetros cinéticos (fatores pré-exponenciais e energias de ativação), a equação de Arrhenius também foi considerada, para que o conjunto de parâmetros obtidos respeitasse esta equação. Para avaliar a correlação entre a modelagem cinética e os dados experimentais, foi calculado o desvio médio quadrático, RMSD (%), através da equação (3.15). Nas equações (3.16) a (3.19) são definidas outras relações que também foram utilizadas durante o cálculo da modelagem cinética.

$$-r_{\text{FFA}}(C) = \frac{dC_{\text{FFA}}}{dt} = \frac{\rho_{\text{cat}} \cdot k_{\text{cat}}^{\text{eff}} \cdot \left( C_{\text{FFA}} \cdot C_E - \frac{C_W \cdot C_{\text{FAME}}}{K_C} \right)}{\left( 1 + \sum_i^{nc} K_i \cdot C_i \right)} \quad (3.12)$$

$$\text{OF} = \sum_j^M \sum_i^N (X_{\text{FFA},ji}^{\text{Exp}} - X_{\text{FFA},ji}^{\text{Calc}})^2 \quad (3.13)$$

$$C_{\text{FFA}} = C_{\text{FFA}0} \cdot (1 - X_{\text{FFA}}) \quad (3.14)$$

$$\text{rmsd}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_j^M \sum_i^N (X_{\text{FFA},ji}^{\text{Exp}} - X_{\text{FFA},ji}^{\text{Calc}})^2}{N}} \quad (3.15)$$

$$\rho_{\text{cat}} = m_{\text{cat}} / V \quad (3.16)$$

$$k_{\text{cat}}^{\text{eff}} = k_{\text{cat},1} \cdot (\gamma_{\text{AGL}} \cdot \gamma_{\text{E}} / C_{\text{t}}^2) \quad (3.17)$$

$$K_{\text{i}} = K_{\text{ia}} \cdot \gamma_{\text{i}} / C_{\text{t}} \quad (3.18)$$

$$K_{\text{c}} = k_1^{\text{eff}} / k_2^{\text{eff}} \quad (3.19)$$

onde:

$K_{\text{c}}$  = constante de equilíbrio cinética;  $K_{\text{i}}$  = constante de adsorção;  $\gamma_{\text{AGL}}$ ,  $\gamma_{\text{E}}$ ,  $\gamma_{\text{i}}$  = coeficientes de atividade das espécies indicadas nos subscritos;  $X_{\text{AGL,ji}}^{\text{Exp}}$  = conversão obtida experimentalmente (%);  $X_{\text{AGL,ji}}^{\text{Calc}}$  = conversão predita pela modelagem cinética (%);  $i = i$ -ésima amostra analisada ;  $j = j$ -ésima cinética de reação obtida;  $N$  = número total de dados experimentais obtidos

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DE *MONTMORILONITA* K10

Segundo dados fornecidos pelo fabricante, a densidade aparente da *montmorilonita* K10 está na faixa de 300 a 370 kg/m<sup>3</sup>. Outras análises para a caracterização da *montmorilonita* K10 foram realizadas e apresentadas por Zatta (2013) e posteriormente também fizeram parte do trabalho de Kanda et al. (2017), que apresenta os dados de esterificação etílica utilizando esse argilomineral. Esses resultados são reproduzidos resumidamente a seguir para facilitar a discussão dos resultados de esterificação obtidos.

A análise de difração de raios X (DRX) permitiu observar picos de difração atribuídos a impurezas de quartzo, mica, cristobalita e feldspato. A *montmorilonita* foi identificada por somente dois picos de difração não basais, atribuídos aos planos (020) e (200), indicando que sua estrutura lamelar foi praticamente destruída durante o processo de ativação, o que também contribuiu para tornar os sítios ácidos prontamente acessíveis para a adsorção dos reagentes, facilitando a reação (ZATTA, 2013).

A análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) forneceu espectros com bandas de vibração em 3628 cm<sup>-1</sup> e 3440 cm<sup>-1</sup>, atribuídas ao estiramento O-H de grupamentos hidroxila estruturais e das moléculas de água de hidratação, respectivamente. Também são observadas vibrações de estiramento Si-O para fora do plano a 1045 cm<sup>-1</sup>, de deformação Al-OH-Al a 915 cm<sup>-1</sup>, de impurezas de sílica livre a 793 cm<sup>-1</sup> e 690 cm<sup>-1</sup>, de acoplamentos Al-O e Si-O fora do plano a 615 cm<sup>-1</sup> e de deformações Al-O-Si e Si-O-Si a 526 cm<sup>-1</sup> e 468 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (ZATTA, 2013).

A presença de sítios ácidos na *montmorilonita* K10 foi avaliada qualitativamente pela análise do espectro de FTIR após adsorção de piridina, fornecendo picos de vibração bem definidos atribuídos aos sítios ácidos de Lewis (1440 cm<sup>-1</sup>, 1490 cm<sup>-1</sup>, 1590 cm<sup>-1</sup> e 1626 cm<sup>-1</sup>) e de Brönsted (1545 cm<sup>-1</sup> e 1640 cm<sup>-1</sup>). Por meio da técnica de titulação potenciométrica, foi determinada a quantidade de sítios ácidos, 278 µeq.g<sup>-1</sup> (n-butilamina/massa de catalisador), e o potencial inicial do catalisador, de 309 mV, indica a presença de sítios ácidos muito fortes (ZATTA, 2013).

Além disso, a área superficial foi de 268,40 m<sup>2</sup>/g, o volume de poros foi de 0,353 cm<sup>3</sup>/g e o raio médio de poros foi de 17,39 Å. A isoterma de adsorção/dessorção de

nitrogênio indica histerese do tipo IV e H3, respectivamente, de acordo com as classificações da IUPAC, e também sugerem a presença de mesoporosidade (ZATTA, 2013).

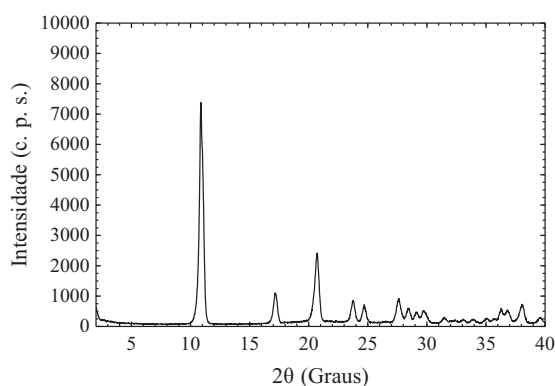
#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO

O glicerolato de zinco foi obtido seguindo a metodologia descrita na seção 3.1.2, com as proporções apresentadas na TABELA 4.1. As massas molares utilizadas nos cálculos foram de 92,09 g/mol para o glicerol e de 219,51 g/mol para o acetato de zinco dihidratado. Após as etapas de purificação e secagem também descritas anteriormente, os sólidos obtidos foram analisados por difração de raios X (DRX) (FIGURA 4.1). O padrão de difração é coerente com aquele apresentado para o glicerolato de zinco por Lisboa (2014), que também é mostrado na FIGURA 4.1. Desta maneira, foi possível confirmar a formação do composto desejado e o sólido obtido foi utilizado como catalisador em todas as reações de transesterificação etílica.

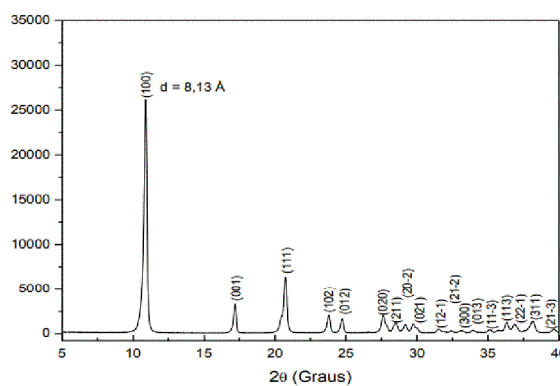
TABELA 4.1 – CONDIÇÃO REACIONAL EMPREGADA NA SÍNTESE DO GLICEROLATO DE ZINCO

Parâmetro	Valor
m Glicerol (g)	762,61
m AZ (g)	40,0796
n Glicerol (mol)	8,28
n AZ (mol)	0,18
RM	46
T (°C)	108,9 - 119,4
T (h)	2

FIGURA 4.1 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO



FONTE: O autor (2018)

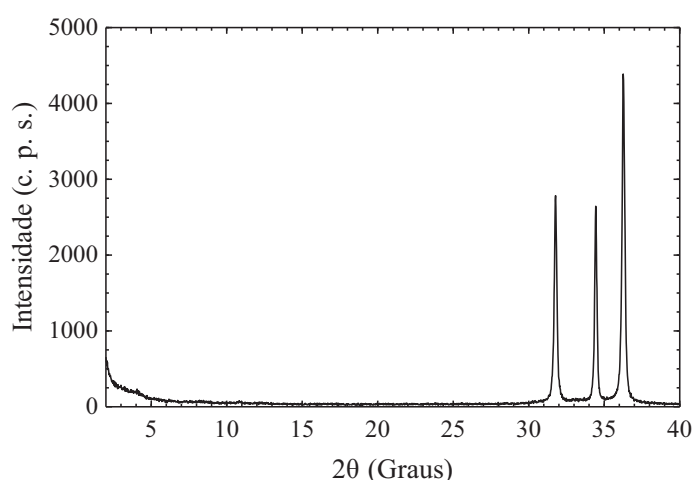


FONTE: Lisboa (2014)

Através do pico basal do glicerolato de zinco sintetizado neste trabalho, identificado a cerca de 10,92° (2θ), foi possível calcular a distância basal de 8,10 Å, utilizando a equação

de Bragg com comprimento de onda do cobre de 1,5418 Å, enquanto no trabalho de Lisboa (2014) a distância basal reportada foi de 8,13 Å, em uma diferença que se situa no erro da técnica. Durante o processo de síntese de glicerolato de zinco, algumas amostras foram purificadas por filtração ao invés de centrifugação. Como esse processo ocorre mais lentamente do que a separação por centrifugação e devido também a um excesso muito grande de água utilizada para a purificação, foi verificada a ocorrência da hidrólise do glicerolato de zinco que havia sido formado, o que é confirmado pelos picos característicos de óxido de zinco mostrados no difratograma da FIGURA 4.2.

FIGURA 4.2 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ÓXIDO DE ZINCO

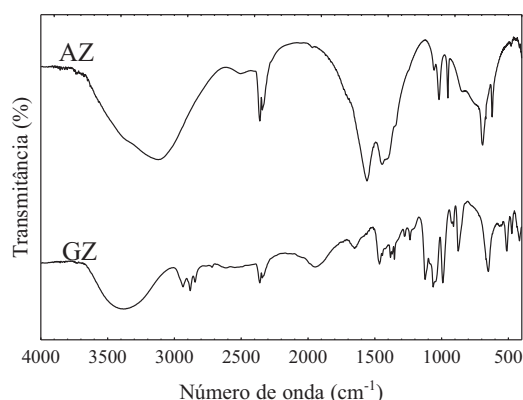


Os espectros de FTIR do acetato de zinco utilizado na síntese do glicerolato de zinco e do próprio glicerolato de zinco, tanto o sintetizado neste trabalho como aquele utilizado por Lisboa (2014), são apresentados na FIGURA 4.3. É possível observar que existe uma coerência muito grande entre os espectros referentes ao glicerolato de zinco, nos quais são identificadas bandas largas próximas a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento da ligação O-H, e também bandas estreitas entre  $2800\text{ cm}^{-1}$  e  $3000\text{ cm}^{-1}$ , relacionadas à vibração dos grupos C-H e  $\text{CH}_2$ . Próximo a  $1940\text{ cm}^{-1}$  e a  $1120\text{ cm}^{-1}$ , são identificadas vibrações de estiramento da ligação C-O, sendo a primeira referente à ligação de hidrogênio  $\text{C-O}\cdots\text{H-O}$ . Finalmente, próximo a  $875\text{ cm}^{-1}$  é observada uma banda estreita referente ao conjunto de ligações Zn-O-C e a  $650\text{ cm}^{-1}$  e a  $400\text{ cm}^{-1}$  são observadas bandas de estiramento da ligação metal oxigênio (Zn-O), confirmando a coordenação do metal ao ânion glicerolato.

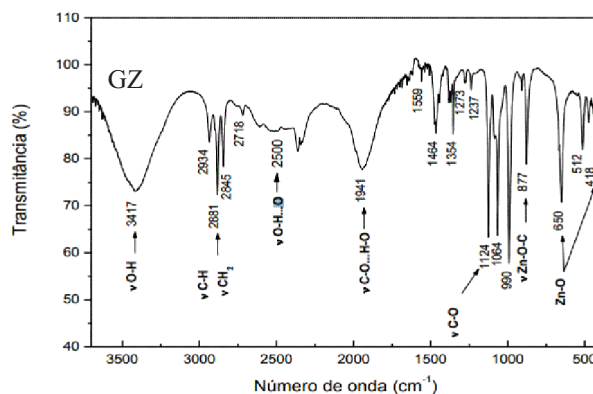
Além das análises de DRX e de FTIR, o glicerolato de zinco foi analisado por MEV para confirmação da morfologia do material e o resultado é apresentado na FIGURA 4.4, em que é possível visualizar duas regiões distintas do material. A morfologia do composto, em forma de placas, está coerente com a apresentada por Lisboa (2014) com dimensões variando

entre aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . O tamanho reportado por Lisboa (2014) foi de 3  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$  e a diferença possivelmente está relacionada a diferenças em variáveis reacionais, como a razão molar e as condições de aquecimento e resfriamento do meio reacional, durante a formação dos cristais.

FIGURA 4.3 – ESPECTROS DE FTIR DO GLICEROLATO DE ZINCO E DO ACETATO DE ZINCO

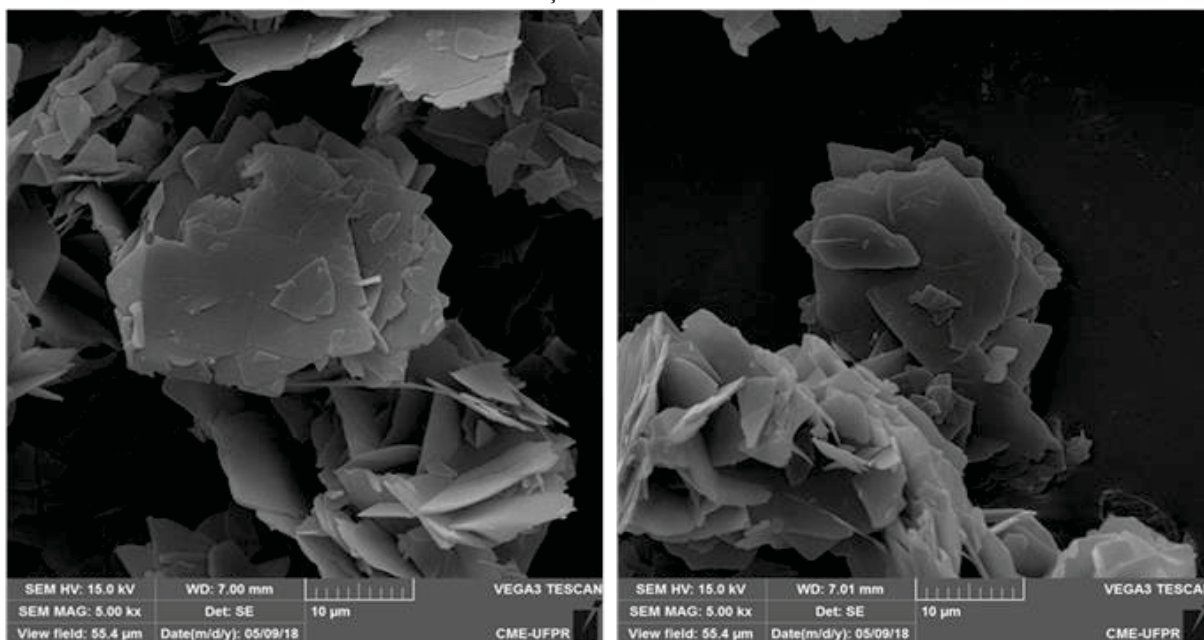


FONTE: O autor (2018)



FONTE: Liboa (2014)

FIGURA 4.4 – ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA



O glicerolato de zinco utilizado nas reações de transesterificação etílica, aqui denominado lote GZ1, não seria suficiente para a realização das reações de transesterificação metílica. Dessa maneira, duas amostras denominadas lotes GZ2 e GZ3, obtidas como resíduos das sínteses de glicerolato de zinco suportado cujos resultados são descritos detalhadamente

na seção 4.3, foram analisadas e a partir dos difratogramas de raios X, apresentados na FIGURA 4.5, foi constatada a formação de glicerolato de zinco. O lote GZ2 apresentou distância basal de 8,05 Å, enquanto o lote GZ3 apresentou distância basal de 8,03 Å. Com isso, essas amostras foram misturadas ao lote GZ1, compondo o novo lote GZ4, utilizado para a realização de todas as reações de transesterificação metílica. As quantidades utilizadas de cada lote e a quantidade total do lote GZ4 são apresentadas na TABELA 4.2.

FIGURA 4.5 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO (LOTES GZ2 E GZ3)

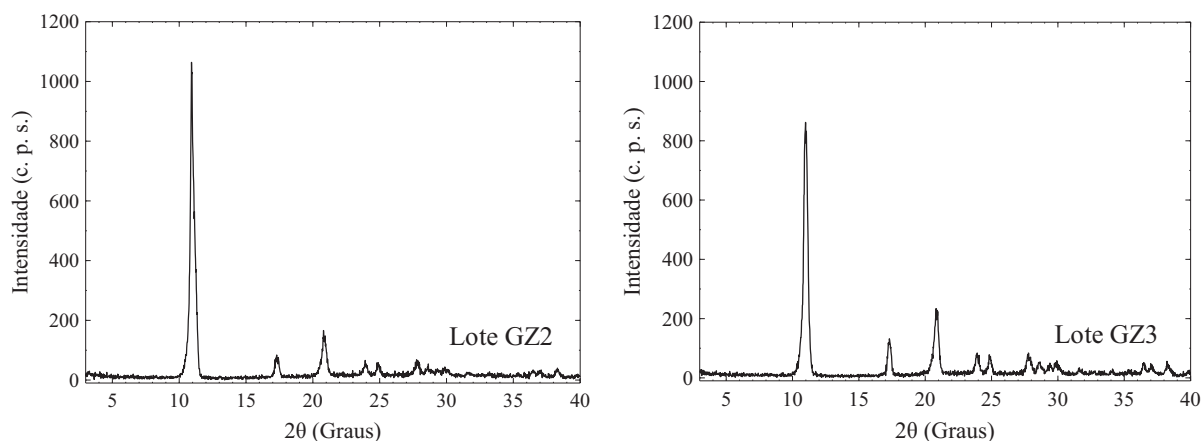


TABELA 4.2 – COMPOSIÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA

Lote	Massa (g)	Fração mássica (m/m)
GZ1	5,2305	0,8547
GZ2	0,4734	0,0774
GZ3	0,4153	0,0679
Total (GZ4 <sup>1</sup> )	6,1192	1,0000

<sup>1</sup> O lote GZ4 foi obtido a partir da mistura dos lotes GZ1, GZ2 e GZ3.

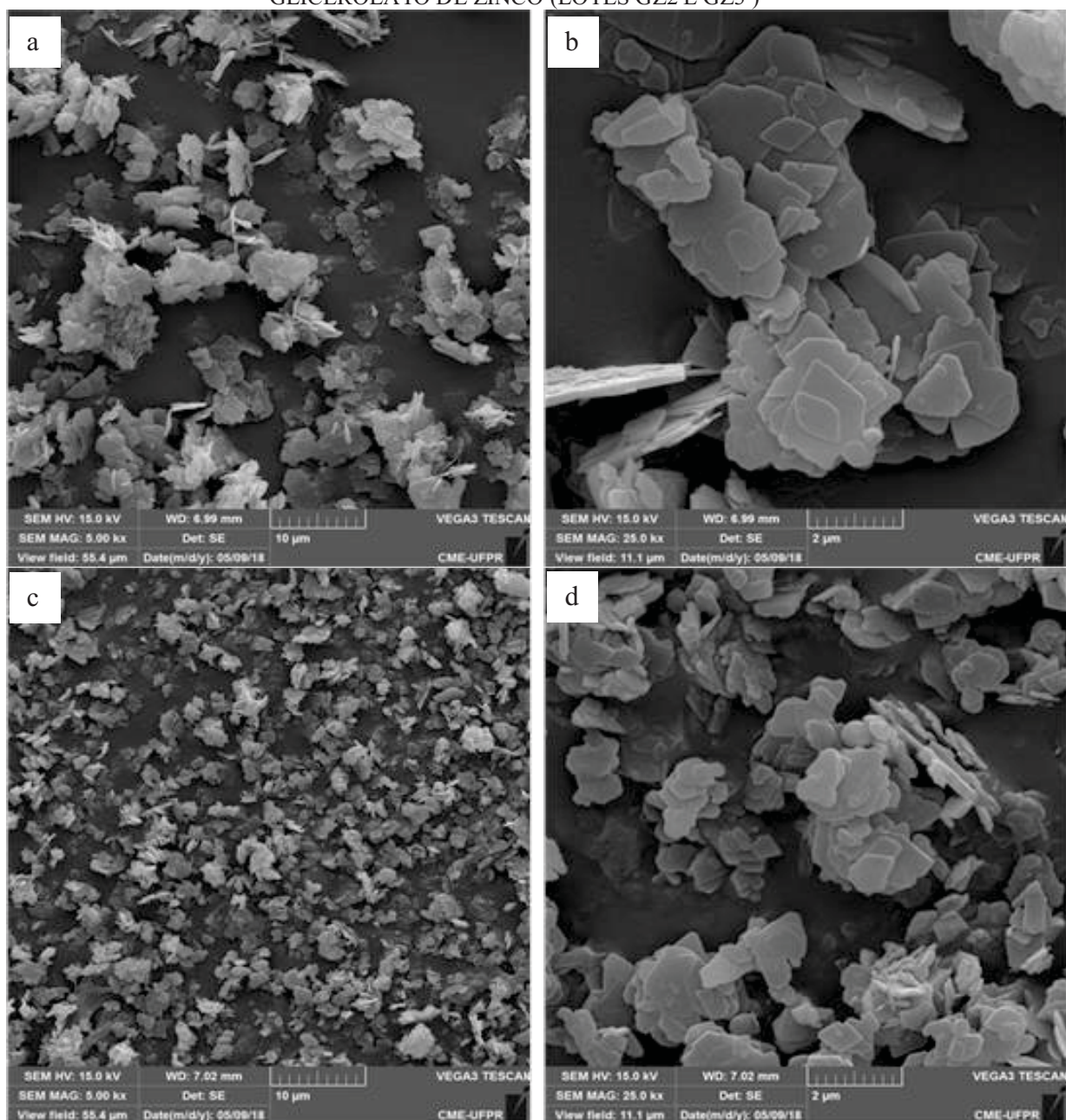
Posteriormente, através de análises de MEV apresentadas na FIGURA 4.6, foi possível verificar a morfologia característica do glicerolato de zinco, em forma de placas, mas com diferenças significativas de tamanho dos cristais. A comparação visual entre a FIGURA 4.4 e a as imagens (a) e (c) da FIGURA 4.6, que possuem a magnificação de 5.000 vezes, permite observar que os cristais do lote GZ1 são bem maiores que os dos lotes GZ2 e GZ3. Além disso, as imagens (b) e (d) da FIGURA 4.6, que apresentam magnificação de 25.000 vezes, permitem distinguir que os cristais do lote GZ3 são menores do que os do lote GZ2.

A presença de cristais menores pode, em teoria, levar ao aumento da quantidade de sítios localizados nas bordas dos cristais e tornar o catalisador mais ativo. Este efeito, entretanto, não pôde ser avaliado, pois a quantidade obtida desses catalisadores não foi suficiente para a realização de testes isolados de suas atividades catalíticas. Por outro lado, as



reações de transesterificação metálica utilizaram apenas o lote GZ4, de forma que a comparação entre os resultados obtidos para esta rota não foi prejudicada. As imagens de MEV de duas regiões distintas deste lote, apresentada na FIGURA 4.7, permitem verificar a existência de tamanhos de cristais heterogêneos, que ocorre como resultado da mistura de lotes diferentes.

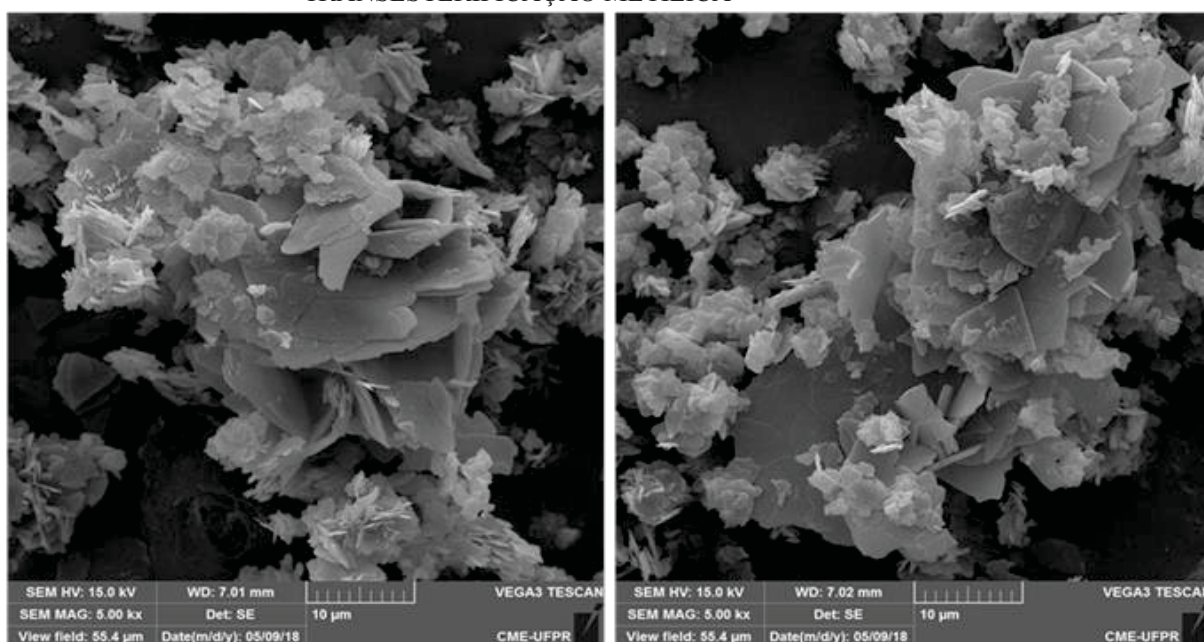
FIGURA 4.6 – ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO (LOTES GZ2 E GZ3 )



LEGENDA: a) Lote GZ2 com magnificação de 5.000 vezes; b) Lote GZ2 com magnificação de 25.000 vezes; c) Lote GZ3 com magnificação de 5.000 vezes; d) Lote GZ3 com magnificação de 25.000 vezes.

A grande diferença observada quanto ao tamanho dos cristais pode estar relacionada ao modo de preparo do catalisador suportado em esferas de sílica, mencionado anteriormente na seção 3.1.3. A solução aquosa de acetato de zinco foi preparada com o auxílio de uma lavadora ultrassônica e, além disso, após a impregnação as amostras permaneceram em estufa a 60 °C por 24 h, temperatura na qual ocorreu a recristalização do acetato de zinco após a evaporação da água e que também pode ter levado à formação de cristais menores.

FIGURA 4.7 – ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA



A comparação do tamanho dos cristais das amostras, observados na FIGURA 4.6 com diferentes magnificações permite concluir que os cristais do lote GZ3 (referentes à síntese utilizando Q-50) são menores do que aqueles do lote GZ2 (que empregou Q-15 em sua síntese). Quantidades maiores de acetato de zinco impregnado devem levar à formação de cristais maiores desse sal e isso realmente foi verificado, uma vez que a quantidade de acetato de zinco impregnada no suporte Q-15 foi de 45,70 g, enquanto no suporte Q-50 foi de 36,84 g. Esses valores foram determinados grosseiramente a partir da diferença entre as massas antes e depois da impregnação e, assim como as demais condições operacionais, são apresentados na seção 4.3.

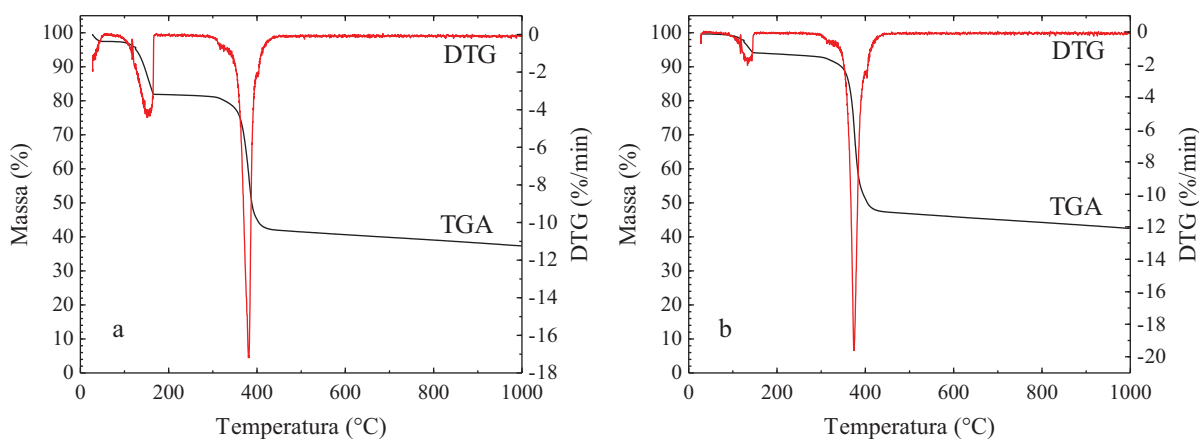
Além disso, as condições da reação do glicerol com os dois tipos de acetato de zinco suportado também podem ter influenciado no tamanho dos cristais. A quantidade máxima de precursor impregnada no suporte seria de aproximadamente 0,4 g de AZ/g de catalisador,

devido à concentração da solução de acetato de zinco, enquanto a quantidade máxima de glicerol capaz de penetrar no interior dos poros seria de aproximadamente 1,19 g (estimado a partir da densidade do glicerol a 120 °C, de 1,19 g/mL, de acordo com a *Glycerine Producers Association*). Desta maneira, a razão molar esperada de glicerol em relação ao acetato de zinco dentro do suporte estava em torno de 7, fazendo com que a reação ocorresse de forma mais lenta, e então o tempo de 2 h pode não ter sido suficiente para a evolução completa da reação. Após a reação, as amostras foram deixadas em estufa a 60 °C e a reação provavelmente foi finalizada a esta temperatura.

Os resultados das análises de DRX e MEV permitiram identificar qualitativamente a presença do glicerolato de zinco sintetizado. Para obter indícios da pureza do material, no entanto, foi necessária a realização de análises térmicas.

Sendo assim, a análise térmica da amostra utilizada nas reações de transesterificação etílica, realizada ao final da avaliação das cinéticas de reação, é apresentada em (a) na FIGURA 4.8. Houve registro de perda de massa até 2,6 % do valor inicial desde a temperatura ambiente até cerca de 60 °C, atribuído à perda de água fisissorvida, e então um evento térmico de perda de água de cristalização, com temperatura de *onset* aproximada de 125 °C, que representa o início da perda de massa, e com um pico da derivada 1ª, que representa o máximo da taxa de perda de massa, entre 150 °C e 160 °C com perda de massa de 15,7 % (já excluída a perda inicial de 2,6 %). O evento principal de perda de massa, relativo à oxidação do glicerolato de zinco a óxido de zinco, inicia a aproximadamente 360 °C e possui o pico da derivada próximo a 380 °C, com perda de massa de 58,05 % do valor inicial, o que corresponde a um resíduo de 42 % em base úmida (51,3 % em base seca).

FIGURA 4.8 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO UTILIZADO NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO



LEGENDA: a) Glicerolato de zinco utilizado na rota etílica (GZ1); b) Glicerolato de zinco utilizado na rota metílica (GZ4).



Com relação ao glicerolato de zinco utilizado nas reações de transesterificação metílica, cuja análise é mostrada em (b) na FIGURA 4.8, com exceção da primeira perda de massa, os mesmos eventos térmicos foram observados em faixas de temperatura próximas às citadas anteriormente. A temperatura de *onset* para a perda de água foi de 110 °C e o pico da derivada ocorreu a 135 °C até 94,0 % da massa inicial, correspondendo a uma umidade de cerca de 6,0 %. A oxidação do glicerolato de zinco ocorreu com temperatura de *onset* em 360 °C e pico da derivada em 375 °C com perda de massa até 47,3 %, o que em base seca corresponde a 50,3 % de óxido de zinco ao final da análise.

Após o evento térmico de retirada da umidade, o material em base seca deve ser composto por glicerolato de zinco e óxido de zinco como eventual contaminação. Os valores obtidos ao final da análise, de 51,3 % e 50,3 % para as amostras de glicerolato de zinco utilizadas nas rotas etílica e metílica, respectivamente, denotam que os materiais utilizados possuem qualidades muito parecidas em termos de pureza. Além disso, ambos os lotes apresentaram valores próximos ao valor teórico esperado para o monoglicerolato de zinco ( $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3)$ ), de 52,35 %. No caso do diglicerolato de zinco ( $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ), o valor teórico para a massa residual em ZnO seria de 32,87 %.

#### 4.3 SÍNTESE DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO

Buscando elaborar um protocolo para impregnação de acetato de zinco nos suportes de sílica, foram realizados diferentes procedimentos, utilizando metodologias alternativas à impregnação úmida (IU), como impregnações com assistência de ultrassom e com a utilização de vácuo. Além disso, foram testadas diferentes concentrações da solução de acetato de zinco e também diferentes temperaturas e tempos de secagem em estufa.

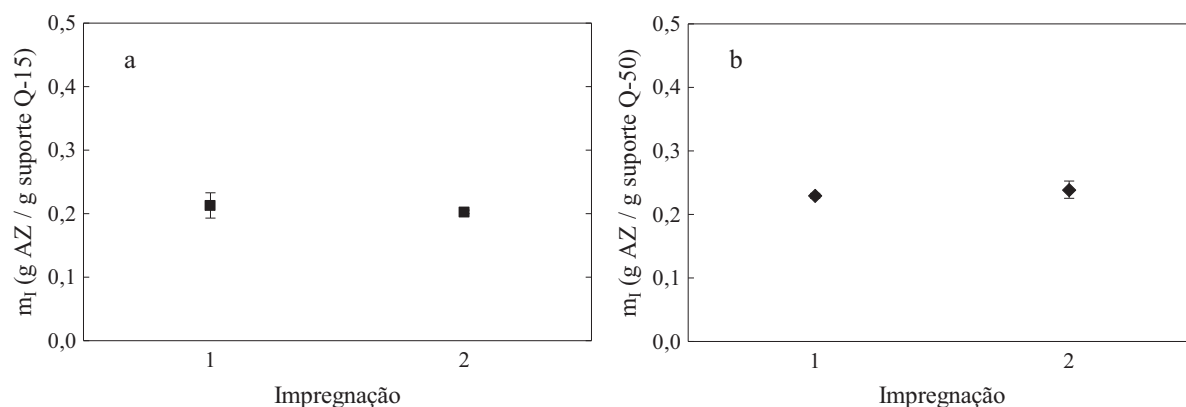
No entanto, os resultados apresentados nesta seção são aqueles obtidos nas condições apresentadas no protocolo da FIGURA 3.2, uma vez que a impregnação úmida foi o melhor método de impregnação testado. A TABELA 4.3 apresenta os valores obtidos para a massa impregnada de acetato de zinco ( $m_I$ ) e a fração mássica correspondente ( $w_{AZ}$ ) para duas impregnações distintas realizadas em triplicatas, utilizando soluções aquosas de acetato de zinco com concentração ( $C_S$ ) próxima a 40 g AZ / 100 g de água. A impregnação 1 foi realizada utilizando cerca de 0,1 g dos suportes, enquanto a quantidade utilizada para a impregnação 2 foi de cerca de 1,25 g. Esses resultados foram registrados em gráficos apresentados na FIGURA 4.9, nos quais fica evidente a boa reprodutibilidade da metodologia de impregnação. Cabe ressaltar que  $m_I$  se refere à diferença entre a massa de suporte antes da

impregnação e a massa obtida ao final do período de secagem do suporte impregnado com acetato de zinco.

TABELA 4.3 – RESULTADOS OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE PARA AS IMPREGNAÇÕES DO ACETATO DE ZINCO NOS SUPORTES DE SÍLICA

Impregnação	Suporte	$C_s$ (g AZ/100 g água)	$m_i$ (g AZ / g sílica)	$w_{AZ}$
1	Q-15	40,14	0,2711±0,0326	0,2129±0,0199
	Q-50	40,14	0,2976±0,0065	0,2293±0,0039
2	Q-15	40,07	0,2545±0,0043	0,2029±0,0028
	Q-50	40,07	0,3144±0,0237	0,2390±0,0136

FIGURA 4.9 – COMPARAÇÃO DAS MASSAS DE ACETATO DE ZINCO IMPREGNADAS NO SUPORTE DE SÍLICA



LEGENDA: a) Q-15; b) Q-50.

A caracterização do material obtido foi realizada a partir de análises de DRX do acetato de zinco dihidratado não suportado (FIGURA 4.10), do suporte de sílica (FIGURA 4.11) e do acetato de zinco suportado em sílica após a impregnação 2 (FIGURA 4.12). Todas as amostras estavam na forma de pó fino, inclusive as amostras em que os suportes Cariact foram utilizados, pois haviam sido moídas antes da realização desta análise. Com relação aos difratogramas de raios X das amostras antes da realização das impregnações (FIGURA 4.11), é possível observar que os suportes Cariact Q-15 e Q-50 são compostos por um material amorfo (sílica de acordo com o fabricante), evidenciado pela presença de um halo amorfo na região de 15° a 30° (2θ) e pela ausência de picos de difração.

A partir da análise de DRX para o suporte Cariact Q-15 impregnado com acetato de zinco, mostrada na FIGURA 4.12, não foi verificada a presença de picos de difração significativamente diferentes daqueles do suporte original. Isso poderia indicar que não houve impregnação do acetato de zinco, mas como após o processo de impregnação houve acréscimo de massa, é provável que o acetato de zinco foi impregnado em uma quantidade

insuficiente para ser detectada por esta análise. Com relação ao suporte Cariat Q-50, cuja análise também é mostrada na FIGURA 4.12, é possível constatar que após a impregnação estão presentes picos que não existiam no suporte original, a aproximadamente  $12^\circ$  e  $19^\circ$  ( $2\theta$ ), e que aparecem no difratograma de raios X do acetato de zinco, confirmando a presença do precursor nesse suporte. Para efeito de comparação, na FIGURA 4.13 são apresentados os difratogramas de raios X do acetato de zinco não suportado e após a impregnação nos suportes Q-15 e Q-50.

FIGURA 4.10 – DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO ACETATO DE ZINCO

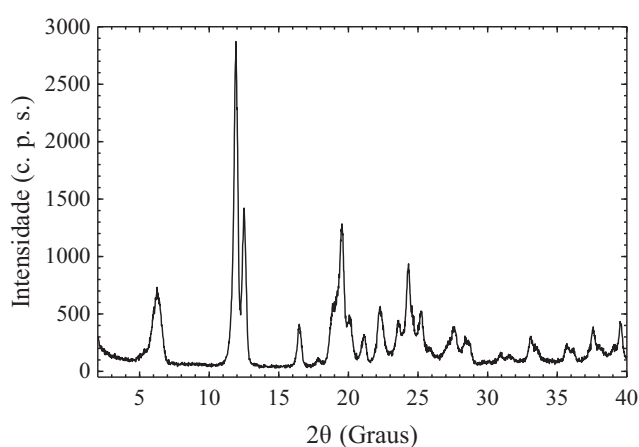
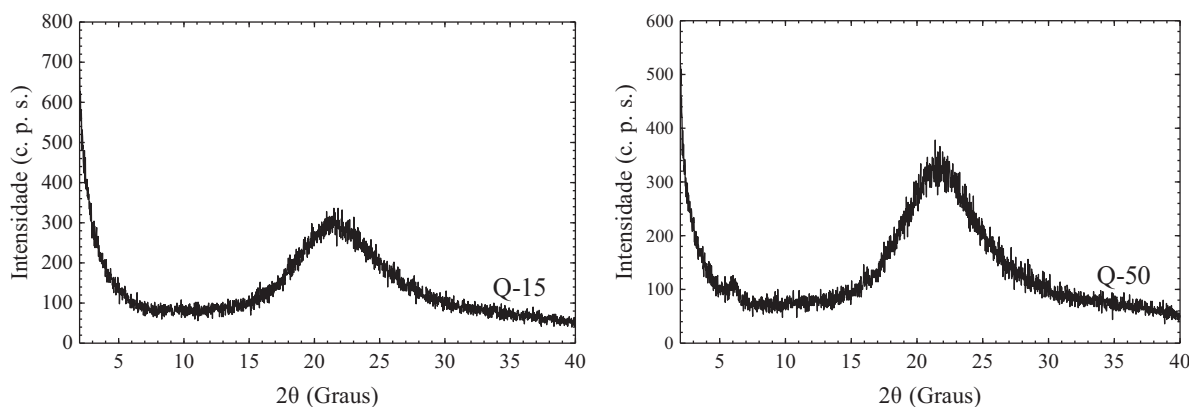


FIGURA 4.11 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS SUPORTES DE SÍLICA



As esferas de sílica contendo o sal precursor, denominadas AZ-Q-15 e AZ-Q-50, foram então utilizadas para a obtenção do glicerolato de zinco a partir da reação com glicerol, sendo que a massa de acetato de zinco foi estimada com base no valor médio das massas após a impregnação 2 apresentada na TABELA 4.3. As condições das reações são apresentadas na TABELA 4.4, que permite observar que a razão molar glicerol:acetato de zinco foi maior do que aquela utilizada na síntese do glicerolato de zinco não suportado. Isso ocorreu devido à necessidade de que o meio reacional atingisse um nível mínimo dentro do reator para permitir

o contato com o termopar. Como haviam sido obtidas pequenas quantidades de acetato de zinco suportado em sílica, o nível mínimo foi alcançado a partir da adição de mais glicerol, levando ao maior valor de razão molar. Apesar disso, conforme mencionado anteriormente na seção 4.2, a razão molar real pode ter sido consideravelmente menor, pois a quantidade de glicerol que efetivamente entrou em contato com o acetato de zinco impregnado estava limitada pelo volume dos poros.

FIGURA 4.12 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO ACETATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA

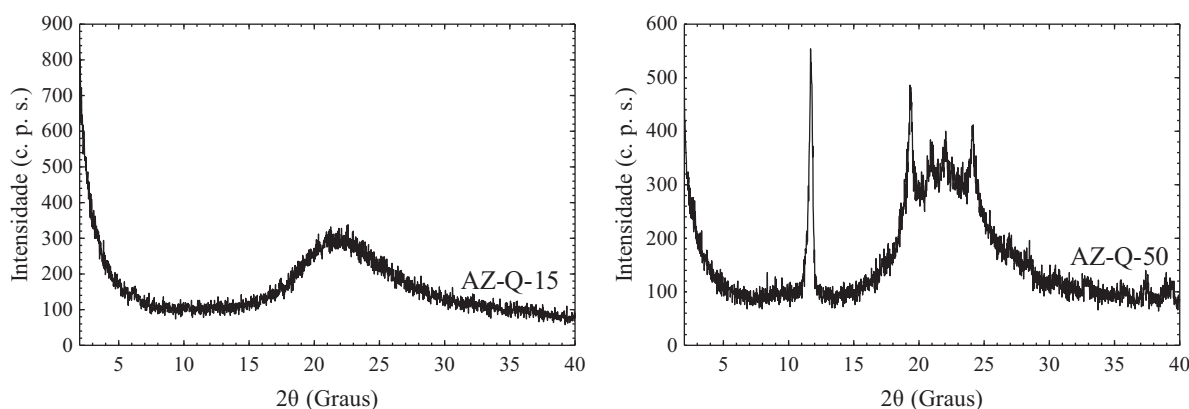
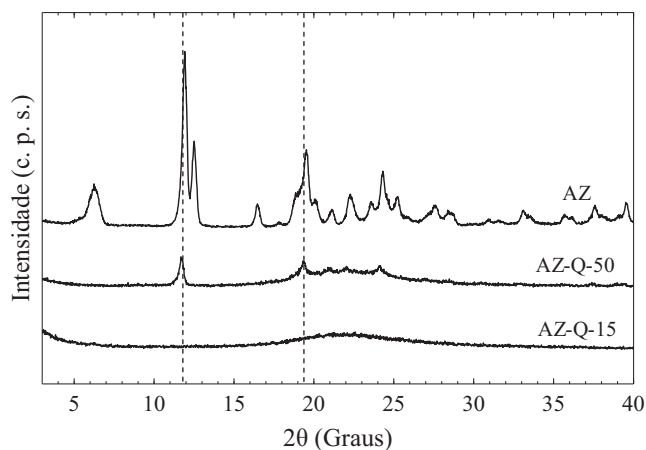


FIGURA 4.13 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O ACETATO DE ZINCO NÃO SUPORTADO E SUPORTADO EM SÍLICA



Após a reação, foram realizados os procedimentos de purificação e secagem descritos na seção 3.1.3 e, após a secagem, os sólidos obtidos foram triturados e analisados por DRX. Com relação ao glicerolato de zinco suportado, tanto para o suporte Q-15 quanto para o Q-50 podem ser observados, através das FIGURAS 4.14, picos de difração que não estavam presentes no suporte original, indicando a presença de espécies impregnadas. A comparação destes difratogramas com aquele obtido para o glicerolato de zinco não suportado é



apresentada na FIGURA 4.15 e indica uma concordância do pico basal, comprovando a formação de glicerolato de zinco suportado em sílica.

TABELA 4.4 – CONDIÇÕES REACIONAIS EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO

Suporte	Q-15	Q-50
m Glicerol (g)	10,5902	9,812
m AZ-suporte (g)	1,2370	1,1631
m AZ (g)	0,2510	0,2800
n Glicerol (mol)	0,115	0,107
n AZ (mol)	0,001	0,001
RM <sup>2</sup>	100,5	84,1
T (°C)	119 - 130	118 - 126

<sup>2</sup> Razão molar teórica, sem considerar a limitação física imposta pelo volume dos poros, que pode restringir a quantidade de glicerol que efetivamente entrou em contato com o acetato de zinco.

FIGURA 4.14 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA

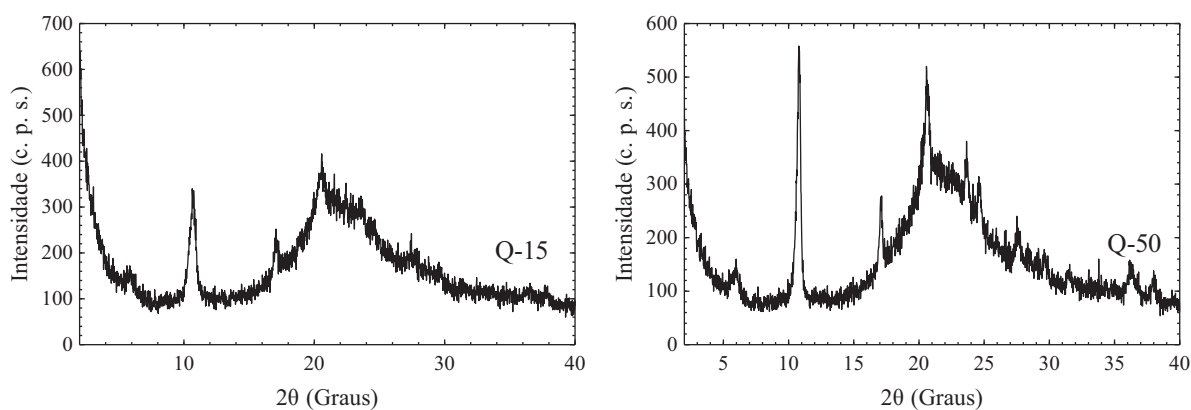
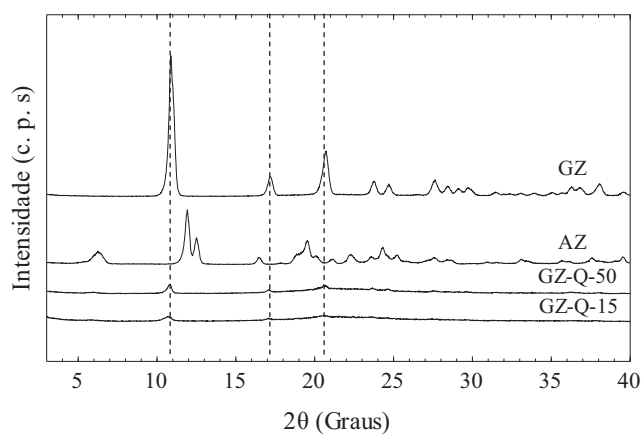


FIGURA 4.15 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA ACETATO DE ZINCO E GLICEROLATO DE ZINCO NÃO SUPORTADOS E GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM SÍLICA



Além das análises de DRX, foram feitas análises de espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (FIGURAS 4.16 e 4.17). Os suportes de sílica apresentaram as bandas características esperadas, nos intervalos de  $390\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  (flexão da ligação Si-O),  $600\text{ cm}^{-1}$  a  $825\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação Si-O associado aos átomos de silício) e  $900\text{ cm}^{-1}$  a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , com mínimo em aproximadamente  $1100\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação Si-O associado aos átomos de oxigênio) (LIPPINCOTT et al., 1958).

FIGURA 4.16 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA O SUPORTE Q-15

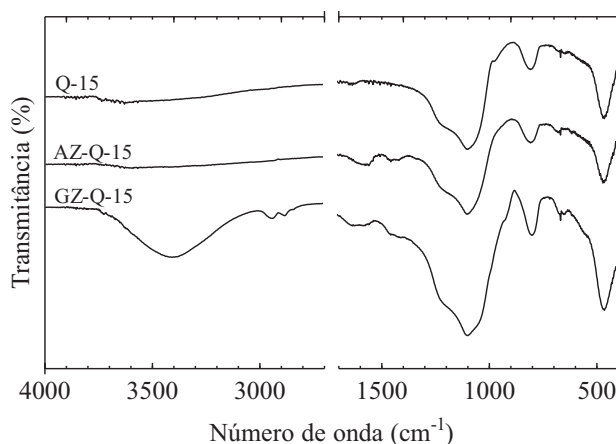
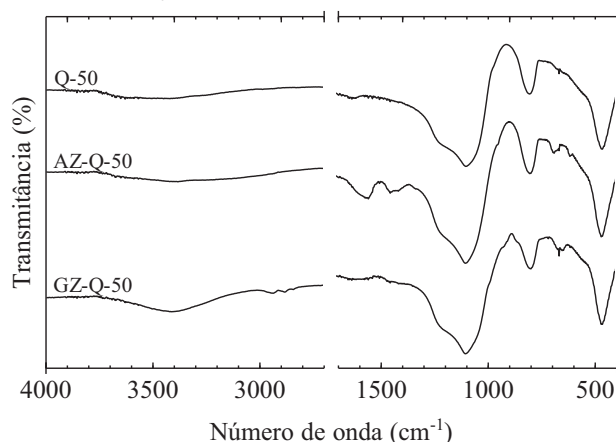


FIGURA 4.17 – COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DE FTIR OBTIDOS PARA O SUPORTE Q-50



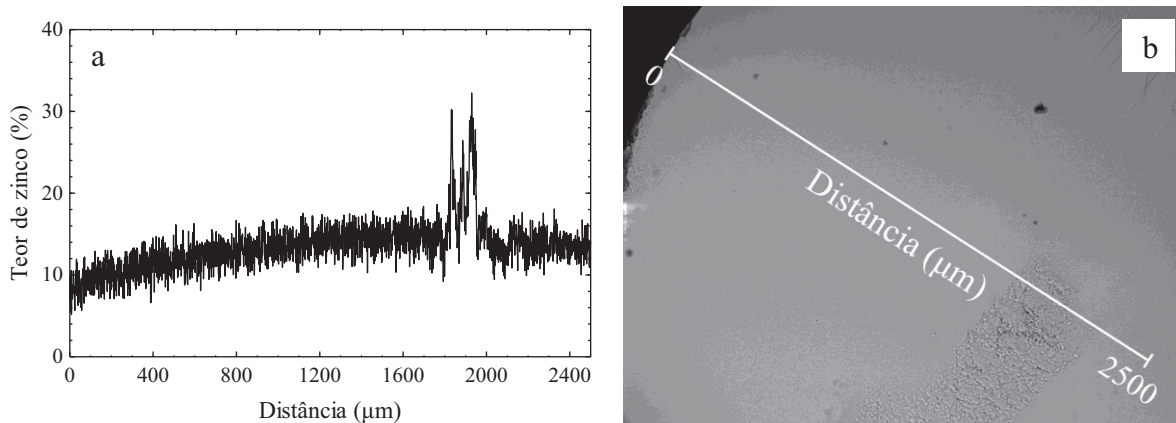
Com relação às curvas das FIGURAS 4.16 e 4.17 referentes ao acetato de zinco e ao glicerolato de zinco suportados, é possível observar que há predominância das bandas do suporte de sílica, mas também é possível detectar a presença de acetato e glicerolato, através de uma banda larga atribuída a vibrações O-H em torno de  $3500\text{ cm}^{-1}$  e de bandas atribuídas a vibrações de estiramento dos grupos C-H e  $\text{CH}_2$  a  $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$  e a aproximadamente

1464  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Além disso, algumas bandas apresentaram uma intensificação dos sinais apresentados pelos suportes originais, indicando a presença de zinco nas amostras, como na faixa entre 400  $\text{cm}^{-1}$  e 650  $\text{cm}^{-1}$ , em que são observadas bandas de estiramentos da ligação metal oxigênio Zn-O, na faixa entre 800  $\text{cm}^{-1}$  e 900  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao conjunto de ligações Zn-O-C e em aproximadamente 1100  $\text{cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação C-O (LISBOA, 2014).

Tanto as análises de DRX quanto as de FTIR, no entanto, não indicam precisamente se o glicerolato de zinco foi formado no interior dos poros ou apenas na superfície. Para confirmar a distribuição desta espécie ao longo das partículas de suporte, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que são as imagens (a) das FIGURAS 4.18 e 4.19. As análises foram feitas para partículas de GZ-Q-15 e GZ-Q-50 fraturadas ao meio e são apresentadas em termos de concentração de zinco elementar (em porcentagem mássica) *versus* distância.

Além das análises de EDS, são apresentadas as fotografias (b) nas FIGURAS 4.18 e 4.19, que indicam as regiões em que a análise elementar foi realizada, sendo que a varredura inicia na borda das partículas (distância igual a zero) e se desloca ao longo das linhas brancas apresentadas até o centro das partículas. Com relação ao tamanho das partículas analisadas, a de GZ-Q-15 possuía 4,0 mm de diâmetro, ao passo que a de GZ-Q-50 tinha 3,7 mm.

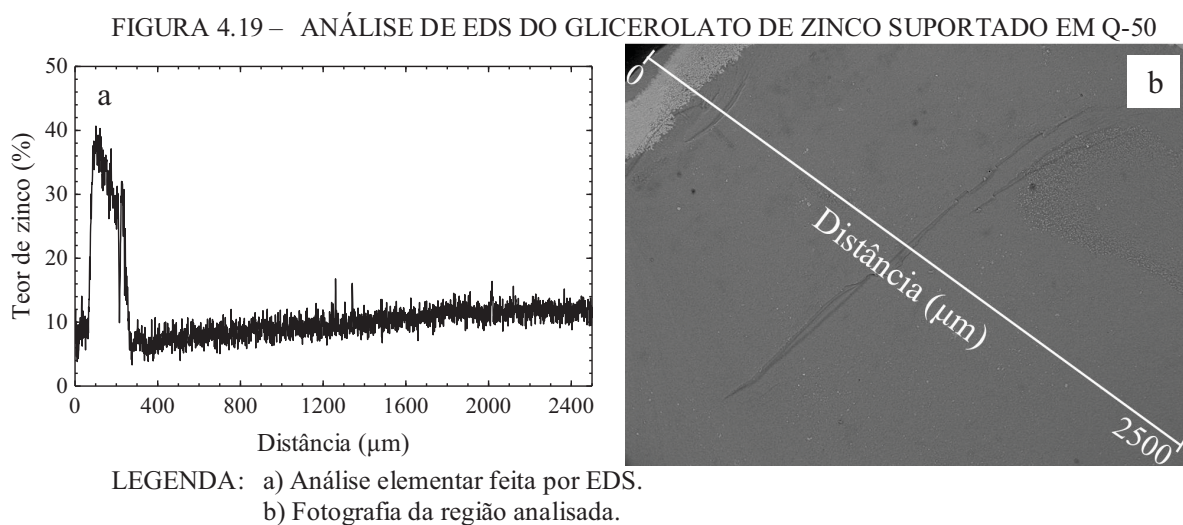
FIGURA 4.18 – ANÁLISE DE EDS DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO EM Q-15



LEGENDA: a) Análise elementar feita por EDS.  
b) Fotografia da região analisada.

Os resultados obtidos indicam que a concentração de zinco ao longo das linhas analisadas é aproximadamente constante, de modo que a distribuição de glicerolato de zinco no interior dos poros das partículas de sílica pode ser considerada uniforme. Para o suporte Q-15, a média aritmética simples dos valores obtidos foi de 13,4 % de zinco elementar, enquanto

para o suporte Q-50 esse valor foi 11,3 %. No caso da esfera de GZ-Q-15, a concentração de zinco elementar teve um máximo de 32,2 %, próximo ao centro da partícula, conforme mostrado em (a) na FIGURA 4.18, enquanto no caso da esfera de GZ-Q-50 o valor máximo foi de 40,7 %, perto da borda da partícula, conforme apresentado em (a) na FIGURA 4.19. Estes resultados demonstram que apesar de, em geral, ocorrer uma distribuição homogênea de glicerolato de zinco no interior dos poros, podem existir regiões aleatórias com maior concentração do catalisador.



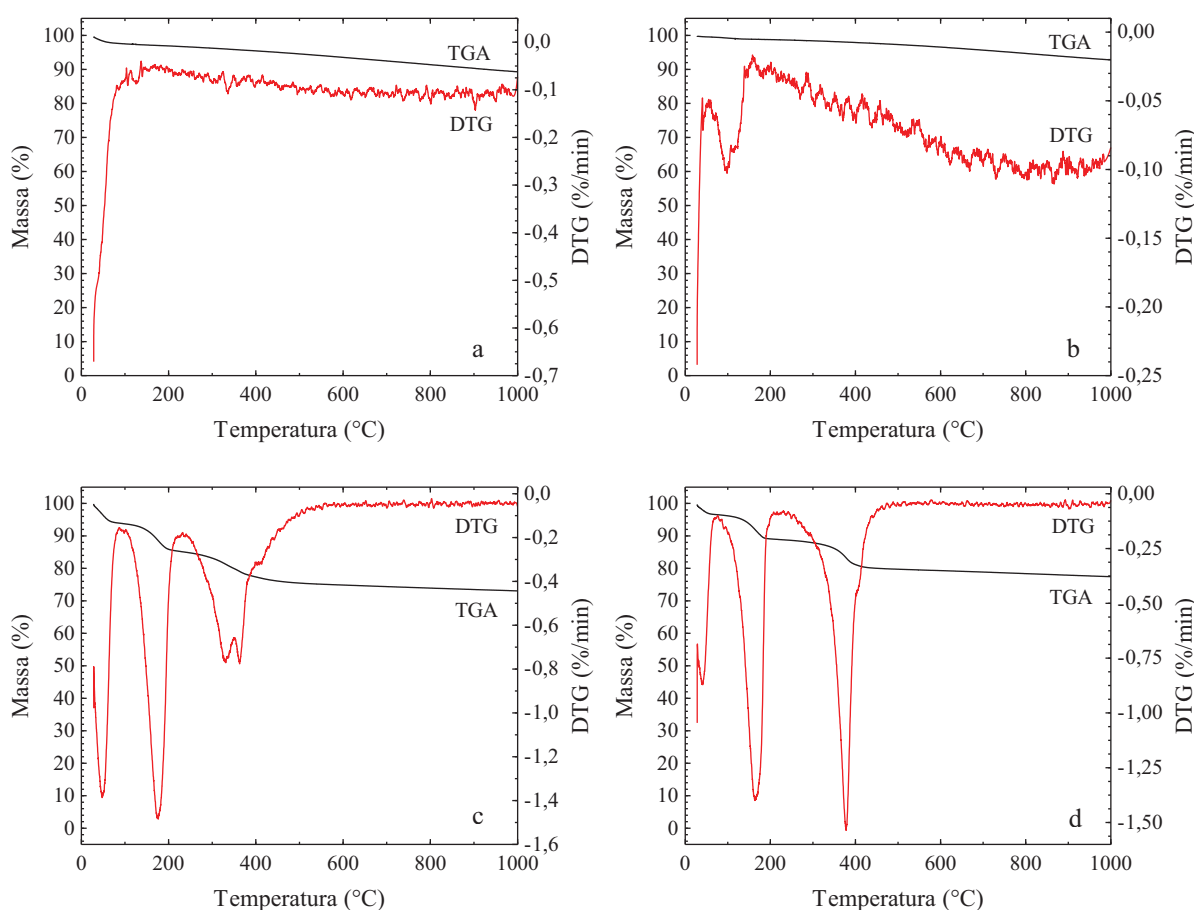
Uma forma mais precisa de quantificar a massa de glicerolato de zinco presente nos suportes é através de análises de termogravimetria com derivada da curva termogravimétrica (TGA/DTG). Estas análises poderiam ser realizadas em uma única partícula de cada suporte, mas devido ao modo artesanal de impregnação do sal precursor, poderia haver discrepância quanto às massas presentes no interior dos poros de cada partícula, de modo que foram escolhidas algumas esferas para serem moídas e assim fornecer valores mais confiáveis quanto à massa de glicerolato de zinco presente nos suportes. Com isso, todas as análises apresentadas foram realizadas com as amostras em forma de pós finos. As análises do suporte de sílica conforme fornecido pelo fabricante, ou seja, sem a presença de zinco, mostradas em (a) e (b) na FIGURA 4.20, permitem verificar a ocorrência da perda de massa apenas pela retirada de voláteis, confirmando que o suporte é formado apenas por óxido, mais especificamente o dióxido de silício.

Na amostra de glicerolato de zinco suportado em Q-15, cuja análise é apresentada em (c) na FIGURA 4.20, ocorreu uma perda de massa com pico da derivada em 50 °C até 93,9 % da massa inicial, seguida de perda da água com temperatura de *onset* em 140 °C e pico da

derivada em 175 °C até 85,0 %, o que representa um teor de voláteis de 15,0 %. A oxidação do glicerolato de zinco a óxido de zinco ocorreu com temperatura de *onset* em 310 °C, com dois picos de derivada, em 330 °C e em 360 °C, até 75,1 % da massa inicial.

Já a análise do glicerolato de zinco suportado em Q-50, apresentada em (d) na FIGURA 4.20, permite verificar uma perda de massa inicial com pico da derivada em 42 °C até 96,6 % da massa inicial, seguida de perda de umidade até 89,1 % com temperatura de *onset* de 140 °C e pico da derivada em 165 °C, de modo que a quantidade de umidade e voláteis corresponde a 10,9 % da massa inicial da amostra. O segundo evento térmico ocorre com temperatura de *onset* em 350 °C e com pico da derivada em 380 °C até 79,8 % da massa inicial.

FIGURA 4.20 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DOS SUPORTES DE SÍLICA E DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO



LEGENDA: a) Suporte Q-15 moído; b) Suporte Q-50 moído; c) Glicerolato de zinco suportado em Q-15 (GZ-Q-15) moído; d) Glicerolato de zinco suportado em Q-50 (GZ-Q-50) moído.

Para uma análise mais aprofundada desses valores, foi necessário levar em consideração que após a perda de umidade e voláteis, a amostra era composta por glicerolato

de zinco, dióxido de silício e, eventualmente, óxido de zinco, conforme apresentado na equação (4.1). Além disso, a massa final da amostra corresponde a uma mistura de óxido de zinco e dióxido de silício, conforme mostrado na equação (4.2). O óxido de zinco presente ao final do ensaio termogravimétrico corresponde à soma do que foi formado a partir da oxidação do glicerolato de zinco e o que já havia na amostra original, de acordo com a equação (4.3). Desta maneira, a quantidade de glicerolato de zinco pode ser obtida através da resolução deste sistema de equações, que resulta na equação (4.4).

$$m_{bs} = m_{GZ} + m_{ZnO,i} + m_{SiO_2} \quad (4.1)$$

$$m_f = m_{ZnO,f} + m_{SiO_2} \quad (4.2)$$

$$m_{ZnO,f} = m_{GZ} (M_{ZnO}/M_{GZ}) + m_{ZnO,i} \quad (4.3)$$

$$m_{bs} - m_f = (1 - M_{ZnO}/M_{GZ}) m_{GZ} \quad (4.4)$$

onde:

$m_{bs}$  = massa em base seca (após a retirada da umidade e voláteis);  $m_{GZ}$  = massa de glicerolato de zinco na amostra, em base seca;  $m_{ZnO,i}$  = massa de óxido de zinco na amostra, em base seca;  $m_{SiO_2}$  = massa de dióxido de silício na amostra, em base seca;  $m_{ZnO,f}$  = massa de óxido de zinco após a oxidação do glicerolato de zinco;  $m_f$  = massa final obtida após a oxidação do glicerolato de zinco, normalizada;  $M_{ZnO}$  = massa molar do óxido de zinco = 81,38 g/mol;  $M_{GZ}$  = massa molar do glicerolato de zinco = 155,46 g/mol

A quantidade de glicerolato de zinco presente na amostra original ( $m_{GZ}$ ) pode ser expressa tanto em gramas quanto em percentual, conforme a necessidade. Realizando o cálculo em termos de base seca, em que  $m_{bs}$  foi fixada em 100 g (ou 100 %) e a massa final foi normalizada levando em conta esse valor, além de empregar as relações apresentadas anteriormente, foi possível obter a quantidade de glicerolato de zinco suportado em Q-15 e em Q-50, que foi de 24,6 % e de 21,8 %, respectivamente. A partir do percentual correspondente de zinco na molécula de glicerolato de zinco, que é de cerca de 42,1 %, foi possível calcular a quantidade de zinco elementar, que correspondeu a 10,3 % na amostra suportada em Q-15 e a 9,2 % na amostra suportada em Q-50.

Ainda que as frações mássicas apresentadas na TABELA 4.3 se refiram ao acetato de zinco impregnado nos suportes, é possível estimar a quantidade de glicerolato de zinco que poderia ser formada respeitando a estequiometria da reação, conforme a equação (3.1), e utilizando a massa molar do acetato de zinco sem hidratação (183,48 g/mol). Desta maneira, os valores médios obtidos na impregnação 2 realizada em cada suporte foram de 17,7 %, no

caso do Q-15, e de 21,0 %, no caso do Q-50, o que corresponde a 7,5 % e 8,8 % de zinco elementar, respectivamente, em cada suporte. A comparação entre esses valores e os valores de zinco elementar obtidos para os suportes Q-15 e Q-50 a partir das análises de EDS (13,4 % e 11,3 %, respectivamente) e de TGA/DTG (10,3 % e 9,2 %, respectivamente) permite concluir que, apesar das peculiaridades de cada uma das técnicas analíticas, existe uma coerência muito boa entre os valores estimados de zinco elementar impregnado nos suportes de sílica.

O protocolo de impregnação apresentado na FIGURA 3.2 pode ser avaliado positivamente, visto que as informações fornecidas pelos difratogramas de raios X e pelos espectros de FTIR indicaram qualitativamente a presença do glicerolato de zinco nos suportes e as análises quantitativas realizadas por EDS e TGA/DTG apresentaram conformidade com os valores estimados a partir das massas impregnadas de acetato de zinco. Assim, dois novos lotes com maiores quantidades de suporte foram sintetizados seguindo o mesmo protocolo, para permitir que o glicerolato de zinco suportado fosse utilizado nas reações de transesterificação.

Para tanto, foram utilizados em torno de 80 g de cada suporte e, após a impregnação com acetato de zinco, foi verificado um acréscimo de 45,70 g no suporte Q-15, enquanto esse valor para o suporte Q-50 foi de 36,84 g. Além destes valores, outras condições reacionais empregadas são apresentadas na TABELA 4.5.

TABELA 4.5 – CONDIÇÕES REACIONAIS EMPREGADAS NA OBTENÇÃO DE GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO

Suporte	Q-15	Q-50
m suporte (g)	80,55	80,17
m AZ-suporte (g)	126,25	117,01
m AZ (g)	45,70	36,84
n AZ (mol)	0,208	0,168
m Glicerol (g)	552,02	460,53
n Glicerol (mol)	5,994	5,001
RM <sup>3</sup>	28,8	29,8
T (°C)	85 - 93	97 - 101

<sup>3</sup> Razão molar teórica, sem considerar a limitação física imposta pelo volume dos poros, que pode restringir a quantidade de glicerol que efetivamente entrou em contato com o acetato de zinco.

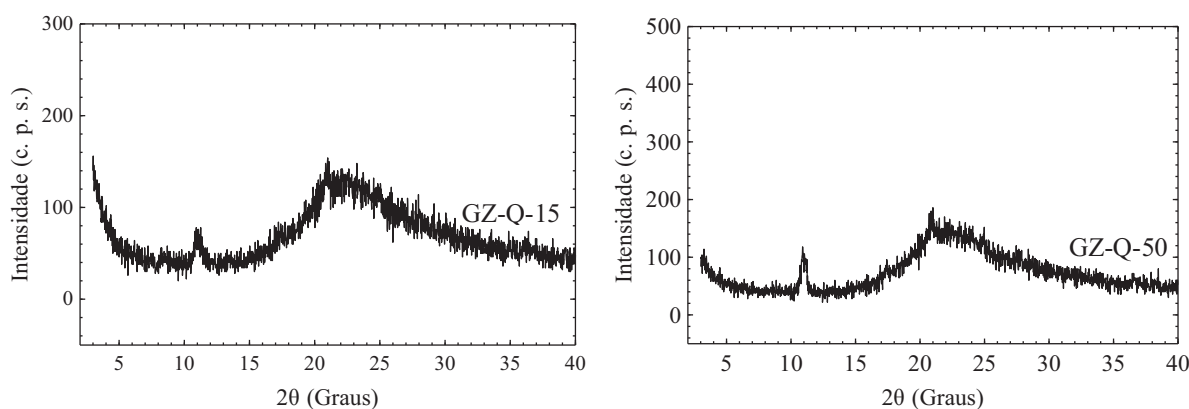
Em decorrência do aumento de escala para o preparo do glicerolato de zinco suportado, foram encontradas algumas dificuldades, principalmente com relação ao aquecimento, cujo sistema reacional acabou tendo mais perda de calor para o ambiente, e à agitação da mistura reacional, que possui uma viscosidade considerável. Com isso, além da



utilização de agitação mecânica ao invés de agitação magnética, foram atingidas temperaturas menores do que as necessárias para efetuar a reação no tempo de 2 h, de modo que as amostras foram deixadas em repouso em estufa a 60 °C, onde permaneceram por um período de 21 d.

Ao final deste período, foi observada a presença de sólidos brancos junto ao glicerol, ou seja, fora dos poros dos suportes. Para verificar a natureza desse material, os sólidos foram separados do glicerol, purificados seguindo os procedimentos de lavagem e secagem descritos na seção 3.1.2 e analisados por DRX (FIGURA 4.5, mostrada na seção 4.2), confirmando a formação de glicerolato de zinco. Os sólidos derivados da síntese utilizando o suporte Q-15 receberam o nome de lote GZ2, enquanto aqueles obtidos a partir da síntese com o Q-50 foram denominados de lote GZ3 e, conforme descrito na seção 4.2, foram utilizados nas reações de transesterificação metílica. Quanto ao material suportado obtido após o período na estufa, este foi moído e analisado por DRX (FIGURA 4.21), comprovando a formação de glicerolato de zinco através da presença do seu pico basal, próximo a 11° (2 $\theta$ ) ainda que o sinal tenha sido relativamente fraco.

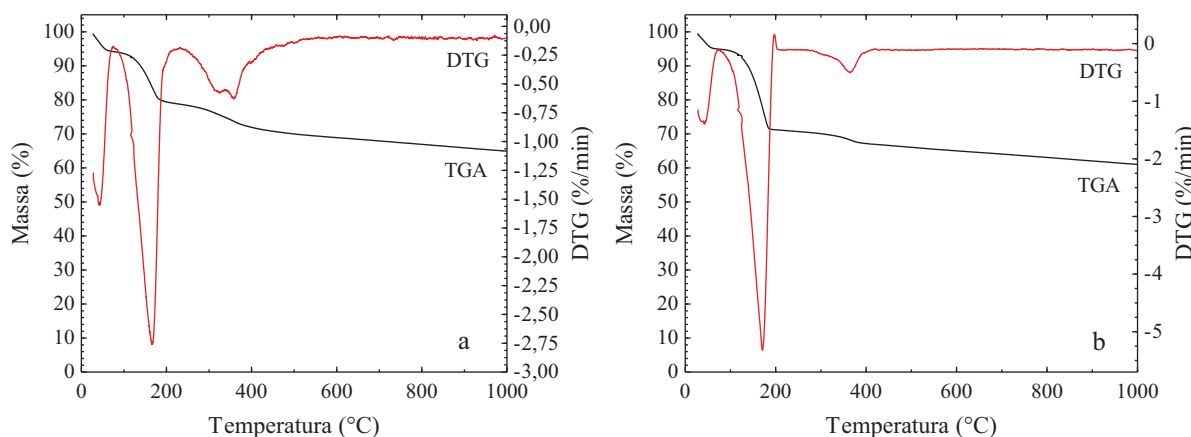
FIGURA 4.21 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO (LOTE 2)



A partir da análise de TGA/DTG, também foi observada a presença do glicerolato de zinco, uma vez que para ambos os suportes ocorreu o evento térmico relativo à sua oxidação (em torno de 350 °C), que não é observado no suporte *in natura*. Os eventos térmicos relativos ao material suportado em Q-15, apresentados em (a) na FIGURA 4.22 iniciaram com uma perda de massa com pico da derivada em 40 °C até 94,3 % da massa inicial, seguido da perda de umidade com temperatura de *onset* em 130 °C e pico de derivada em 165 °C até 78,8 % da massa, correspondendo a um valor de umidade e voláteis de 21,2 %. A oxidação do glicerolato de zinco teve temperatura de *onset* a 290 °C e apresentou dois picos de derivada a

325 °C e 360 °C até 69,7 % da massa inicial, o que em base seca e utilizando a equação (4.4) corresponde a 24,4 % de glicerolato de zinco ou 10,3 % de zinco elementar.

FIGURA 4.22 – CURVAS DAS ANÁLISES TÉRMICAS (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO (LOTE 2)



LEGENDA: a) Glicerolato de zinco suportado em Q-15 (GZ-Q-15); b) Glicerolato de zinco suportado em Q-50 (GZ-Q-50).

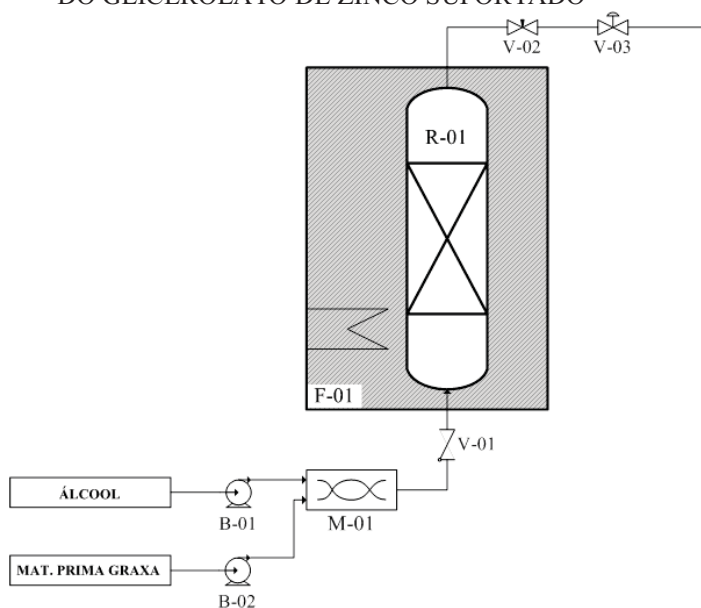
Quanto ao material suportado em Q-50, cuja análise de TGA/DTG é apresentada em (b) na FIGURA 4.22, é possível verificar que a primeira perda de massa ocorreu com pico de derivada a 42 °C até 94,9 % da massa inicial, enquanto a perda de umidade iniciou a 130 °C e atingiu seu máximo a 170 °C até 71,2 % da massa, correspondendo a 28,8 % de umidade e voláteis. A oxidação iniciou a aproximadamente 338 °C e apresentou pico da derivada em 365 °C até 66,9 % da massa inicial, fornecendo teores de 12,6 % de glicerolato de zinco e 5,3 % de zinco elementar (em base seca). Esses resultados indicaram uma ótima repetibilidade para a impregnação no suporte Q-15, mesmo com o aumento de escala, enquanto a impregnação no suporte Q-50 forneceu um valor bem abaixo do obtido em pequena escala.

Durante a elaboração do escopo deste trabalho, a intenção era verificar a atividade catalítica do glicerolato de zinco suportado nas reações de transesterificação, levando em conta também a resistência às transferências de massa e de calor causadas pelo uso desse material e verificando suas influências nas condições operacionais desse processo. Apesar de ter sido extensivamente analisado, confirmando o êxito da obtenção do material conforme havia sido planejado, o sistema reacional planejado para operar com este catalisador não chegou a ser construído.

O esquema proposto para esse sistema reacional está apresentado na FIGURA 4.23 e consiste na utilização de um leito fixo composto pelo catalisador suportado, de modo que o reator (R-01) deve ser do tipo PBR (*Packed Bed Reactor*). O reator deve ser alimentado de

modo contínuo, utilizando bombas separadas para cada reagente, B-01 e B-02, ou uma única bomba que não permita o contato entre eles, e que devem ser capazes de fornecer altas pressões aos fluidos, uma vez que a pressão no interior do reator pode chegar próximo a 28 bar, no caso da utilização da rota metálica a 180 °C. Além disso, é necessária uma válvula de retenção (V-01), para impedir que o meio reacional retorne pela linha de alimentação. Para promover um melhor contato entre os reagentes pode ser necessário um misturador (M-01) antes do reator e o aquecimento pode ser promovido utilizando um forno com resistência elétrica (F-01). Na saída do reator, os tipos das válvulas devem levar em consideração os objetivos experimentais, sendo que no esquema proposto foram incluídas uma válvula agulha micrométrica para controle da vazão (V-02) e uma válvula reguladora de contrapressão (V-03) para auxiliar o controle da pressão.

FIGURA 4.23 – DESENHO ESQUEMÁTICO DO SISTEMA REACIONAL PARA UTILIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO SUPORTADO



LEGENDA: B-01) Bomba para o deslocamento do álcool; B-02) Bomba para o deslocamento da matéria-prima graxa; M-01) Misturador; V-01) Válvula de retenção; F-01) Forno com resistência elétrica; R-01) Reator; V-02) Válvula agulha micrométrica; V-03) Válvula reguladora de contrapressão.

Ainda que não tenham sido realizados experimentos com o catalisador suportado, o protocolo de impregnação definido neste trabalho provou ser capaz de permitir a síntese do glicerolato de zinco suportado em sílica satisfatoriamente, ainda que algumas etapas sejam rústicas e mesmo com o aumento da escala. Desta maneira, este protocolo pode servir como base para a síntese de outros tipos de catalisadores suportados e, após a montagem do esquema proposto, este material sólido ou qualquer outro que seja escolhido pode ser avaliado

como catalisador em reações diversas. Tratando especificamente da indústria do biodiesel, o uso de catalisadores suportados deve configurar avanços técnica e economicamente.

#### 4.4 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10

Anteriormente, foram realizadas por Zatta (2013) reações de esterificação etílica do ácido láurico utilizando *montmorilonita* K10 seguindo um planejamento fatorial. Os resultados, também apresentados no trabalho de Kanda et al. (2017), indicam claramente que esse sólido atua como catalisador da reação. A conversão alcançou 95,06 %, em 2 h, com razão molar de 12:1 (álcool:ácido graxo livre), 12 % de catalisador e a 160 °C, representando um ganho de conversão de 51,42 pontos percentuais em relação à reação sem o emprego de catalisador.

Foram observados efeitos de primeira ordem da temperatura e da massa de catalisador, enquanto a razão molar apresentou efeito negativo sobre as conversões, sugerindo que um grande excesso de álcool tende a ser prejudicial à reação. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para o planejamento fatorial fornecendo um coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,731 (ZATTA, 2013). Apesar da diferença entre os valores preditos pelo modelo estatístico e aqueles obtidos experimentalmente, as condições reacionais do estudo cinético realizado neste trabalho foram baseadas nos resultados do planejamento experimental realizado por Zatta (2013).

Antes da realização do estudo de cinética de reações, foram realizadas duas reações com condições reacionais similares, com razão molar etanol:ácido graxo livre de cerca de 6:1, aproximadamente 12 % de catalisador e a 160 °C, para testar o sistema de amostragem e verificar qual a influência do procedimento de amostragem nos resultados obtidos. Além disso, a agitação também foi avaliada, pois caso não fosse suficiente para garantir que as alíquotas tivessem exatamente a mesma concentração que estava dentro do reator, tanto dos reagentes e produtos quanto do catalisador, poderiam ocorrer diferenças de conversão.

As condições experimentais das reações de validação, V1 e V2, são apresentadas na TABELA 4.6 e as conversões experimentais obtidas são apresentadas na TABELA 4.7 e na FIGURA 4.24. Para as reações de esterificação de AGLs, a razão molar apresentada diz respeito ao número de mols de álcool em relação ao número de mols do ácido graxo livre, enquanto a quantidade de catalisador deve ser interpretada como a massa de catalisador utilizada para cada 100 g de AGL.

Na reação V1 não ocorreu retirada de amostras e a conversão foi avaliada apenas no tempo de 4 h, enquanto na reação V2 foram realizadas 6 amostragens. As rampas de aquecimento foram bem parecidas e é possível observar que os resultados de conversão também são próximos. A comparação dos valores de conversão com seus desvios,  $(89,3 \pm 0,8) \%$  e  $(88,9 \pm 0,9) \%$ , indica que os resultados podem ser considerados iguais, comprovando que o sistema e o procedimento de amostragem não afetam a cinética de reação.

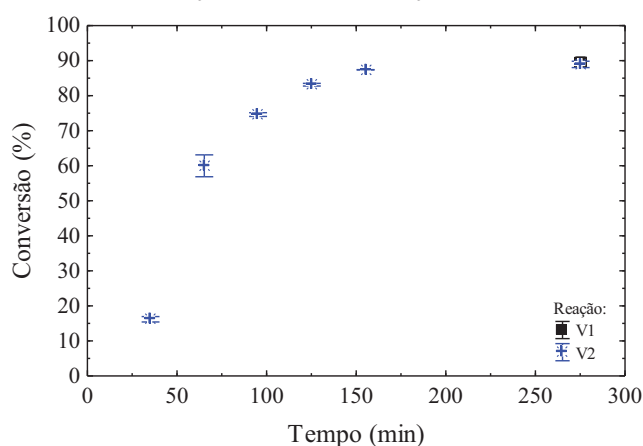
TABELA 4.6 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO

Reação	AGL	T (°C)	RM	Cat (%)
V1	Ácido Láurico	160	5,86	12,00
V2	Ácido Láurico	160	5,78	12,01

TABELA 4.7 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NAS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO

Reação V1:			Reação V2:		
t (min)	$\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	$\bar{X}$	$\sigma$
275,8	89,3	0,8	35,3	16,2	0,8
			65,3	60,0	3,1
			95,3	74,6	0,5
			125,3	83,1	0,4
			155,3	87,4	0,0
			275,3	88,9	0,9

FIGURA 4.24 – COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE PARA AS REAÇÕES DE VALIDAÇÃO



NOTA: Reações V1 e V2: T = 160 °C, RM ≈ 6:1, Cat ≈ 12 %.

Com relação ao estudo cinético, três diferentes temperaturas foram avaliadas para ajustar os parâmetros cinéticos (fator pré-exponencial e energia de ativação na equação de Arrhenius) e a razão molar de álcool em relação ao ácido graxo foi variada em 6:1 e 12:1 e a

massa de catalisador em 6 % e 12 %. Também foi avaliada a reação de esterificação etílica do ácido oleico sem a utilização de catalisador, para avaliar a real contribuição da *montmorilonita* K10 na reação global. As condições empregadas nas cinéticas de reação são apresentadas na TABELA 4.8, em que a massa do catalisador é apresentada em relação a 100 g de AGL.

Para avaliar o perfil de temperaturas do reator, as rampas de aquecimento foram divididas em duas seções, a primeira desde a temperatura inicial até 120 °C e a segunda a partir daí até a temperatura desejada para a reação. Os parâmetros *a*, *b* e *c* da equação (3.5) foram obtidos para cada reação, sendo que os índices subscritos indicam a seção da rampa de aquecimento, e são mostrados nas TABELAS 4.9 a 4.11 para as reações catalisadas pela *montmorilonita* K10 e na TABELA 4.12 para as reações que não utilizaram catalisador. Essa modelagem foi necessária para simular o consumo dos reagentes do momento em que o aquecimento foi ligado, até que a temperatura alcançasse o valor desejado da reação. Os valores experimentais e a modelagem das rampas de aquecimento são apresentados na FIGURA 4.25.

TABELA 4.8 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10

Reação	AGL	T (°C)	RM	Cat (%)
C1	Ácido Láurico	140	5,81:1	12,08
C2	Ácido Láurico	160	5,78:1	12,04
C3	Ácido Láurico	180	5,74:1	11,99
C4	Ácido Esteárico	140	5,95:1	12,00
C5	Ácido Esteárico	160	5,89:1	12,12
C6	Ácido Esteárico	180	5,91:1	11,98
C7	Ácido Oleico	140	6,29:1	11,90
C8	Ácido Oleico	160	6,24:1	11,92
C9	Ácido Oleico	180	6,13:1	11,86
C10	Ácido Láurico	160	5,84:1	6,02
C11	Ácido Láurico	160	11,79:1	10,99
C12	Ácido Esteárico	160	5,90:1	5,99
C13	Ácido Esteárico	160	12,94:1	11,88
C14	Ácido Oleico	160	6,12:1	5,98
C15	Ácido Oleico	160	12,60:1	11,92
NC1	Ácido Láurico	160	5,78:1	0
NC2	Ácido Esteárico	160	5,85:1	0
NC3	Ácido Oleico	160	6,05:1	0
NC4	Ácido Oleico	140	6,38:1	0
NC5	Ácido Oleico	180	5,91:1	0
NC6	Ácido Oleico	160	12,55:1	0

TABELA 4.9 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA K10*

Parâmetro	Reação				
	C1	C2	C3	C10	C11
a <sub>1</sub>	0,1303	0,0983	0,0395	0,0215	0,0448
b <sub>1</sub>	0,1519	0,1282	0,0555	0,0279	0,0582
c <sub>1</sub>	0,2024	0,4915	0,3693	0,4433	0,3880
a <sub>2</sub>	0,0463	0,4052	0,2922	0,2896	0,1964
b <sub>2</sub>	0,0465	0,4016	0,2882	0,2831	0,1941
c <sub>2</sub>	0,1538	0,1738	0,1246	0,1463	0,1650

TABELA 4.10 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA K10*

Parâmetro	Reação				
	C4	C5	C6	C12	C13
a <sub>1</sub>	0,0835	0,0476	0,0392	0,0734	0,0722
b <sub>1</sub>	0,0863	0,0585	0,0547	0,0895	0,0905
c <sub>1</sub>	0,2793	0,3383	0,3474	0,2899	0,3005
a <sub>2</sub>	0,1450	0,2690	0,3121	0,2283	0,2363
b <sub>2</sub>	0,1435	0,2657	0,3046	0,2230	0,2327
c <sub>2</sub>	0,2257	0,1496	0,1138	0,1510	0,1456

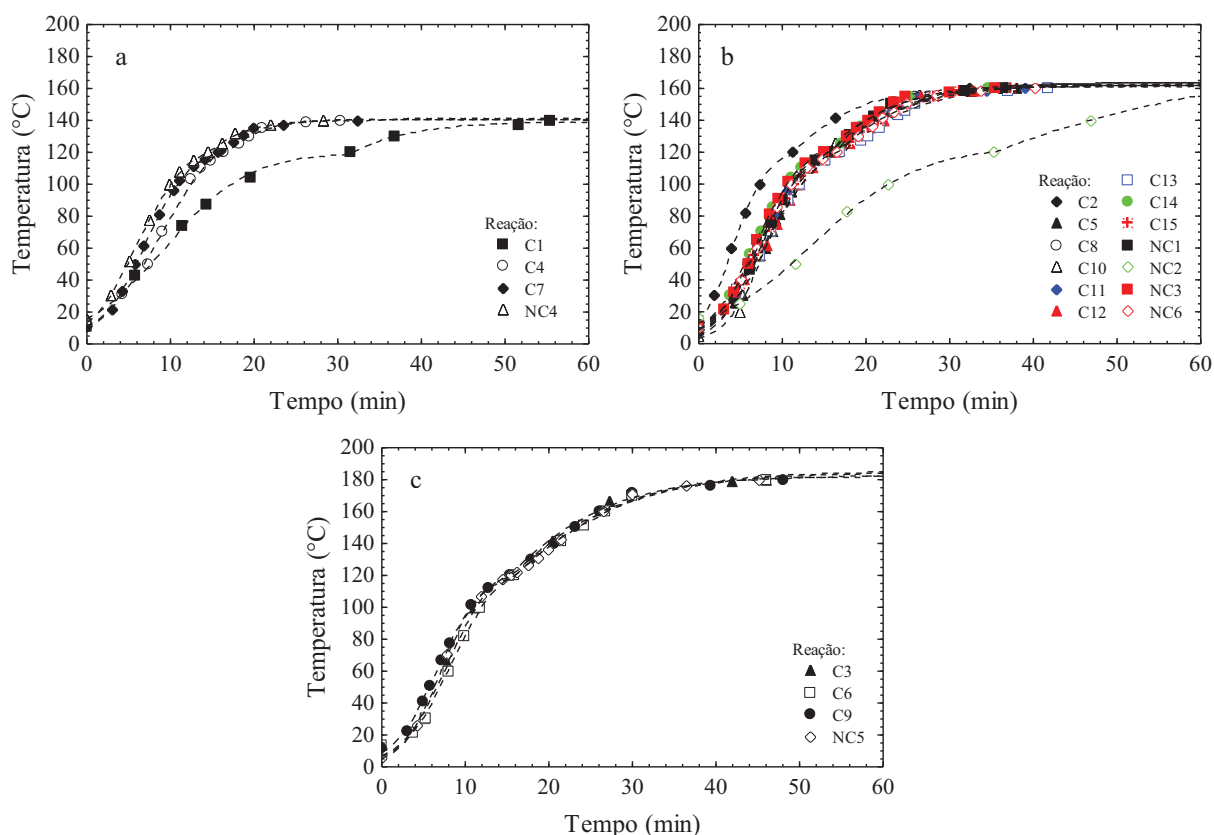
TABELA 4.11 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA K10*

Parâmetro	Reação				
	C7	C8	C9	C14	C15
a <sub>1</sub>	0,0671	0,0470	0,0551	0,0706	0,0543
b <sub>1</sub>	0,0754	0,0612	0,0797	0,0909	0,0709
c <sub>1</sub>	0,3686	0,3914	0,3711	0,3569	0,3603
a <sub>2</sub>	0,0628	0,1991	0,2929	0,1538	0,1716
b <sub>2</sub>	0,0627	0,1949	0,2889	0,1516	0,1691
c <sub>2</sub>	0,2886	0,1636	0,1217	0,1840	0,1702

TABELA 4.12 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM A UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR

Parâmetro	Reação					
	NC1	NC2	NC3	NC4	NC5	NC6
a <sub>1</sub>	0,0356	0,0931	0,0542	0,1061	0,0304	0,0606
b <sub>1</sub>	0,0460	0,1196	0,0695	0,1170	0,0449	0,0782
c <sub>1</sub>	0,4089	0,1555	0,3855	0,3454	0,4323	0,3552
a <sub>2</sub>	0,1751	0,3765	0,2355	0,1410	0,3014	0,1906
b <sub>2</sub>	0,1736	0,3425	0,2311	0,1402	0,2931	0,1883
c <sub>2</sub>	0,1798	0,0519	0,1644	0,2552	0,1152	0,1635

FIGURA 4.25 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10



LEGENDA: a)  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c)  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

Os dados cinéticos de conversão (valor médio e desvio padrão em função do tempo) obtidos experimentalmente para as reações de esterificação etílica catalisadas por *montmorillonita* K10 e para as reações sem utilização de catalisador são apresentados nas TABELAS 4.13 a 4.16. Todos esses dados cinéticos obtidos, sem distinção do tipo de ácido graxo livre (ácidos láurico, esteárico e oleico), foram utilizados para estimar um único conjunto de constantes cinéticas e de adsorção para o modelo cinético proposto, apresentado na TABELA 4.17, assim como os valores de RMSD.

Os baixos valores de RMSD (%) obtidos, em torno de 3,5 %, indicam que os AGLs testados neste trabalho são de fato muito similares, no que se refere à cinética de reação. Além disso, dados experimentais demonstraram que a razão molar de álcool em relação ao AGL de 12:1 levaram a valores de conversão ligeiramente menores do que aqueles obtidos para a razão molar de 6:1. Esta observação está de acordo com os resultados reportados por Zatta et al. (2011; 2012a) e Minami e Saka (2006), sugerindo que a reação possui um efeito autocatalítico e o próprio AGL atua como catalisador na ausência da *montmorillonita* K10 (ou na ausência de outro catalisador convencional). Desta maneira, altas quantidades de álcool



levam a uma diluição do catalisador (o próprio AGL), causando a diminuição da conversão, o que também foi observado na avaliação do planejamento fatorial.

TABELA 4.13 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação C1:</i>			<i>Reação C2:</i>			<i>Reação C3:</i>			<i>Reação C10:</i>			<i>Reação C11:</i>		
55,4	15,9	1,7	32,4	26,7	6,7	46,0	40,5	2,0	36,6	16,6	0,7	39,1	22,3	2,3
85,4	39,4	0,1	62,4	65,2	0,4	76,0	81,2	0,4	66,6	51,2	1,2	69,1	51,4	1,4
115,4	50,3	0,9	92,4	77,9	0,5	106,0	88,9	0,4	96,6	65,7	0,6	99,1	65,4	0,4
145,4	59,5	0,3	122,4	85,1	0,5	136,0	91,2	0,1	126,6	73,7	1,3	129,1	75,9	0,3
175,4	66,3	0,0	152,4	88,6	0,4	166,0	92,1	0,2	156,6	78,9	1,8	159,1	80,8	0,5
295,4	78,0	0,4	272,4	90,4	0,2	286,0	91,3	0,2	276,6	88,4	0,3	279,1	90,6	0,1

LEGENDA:  $\bar{X}$  = conversão média (%);  $\sigma$  = desvio padrão da conversão (%)

TABELA 4.14 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO ESTEÁRICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação C4:</i>			<i>Reação C5:</i>			<i>Reação C6:</i>			<i>Reação C12:</i>			<i>Reação C13:</i>		
30,3	24,4	2,3	38,0	32,5	3,2	46,0	48,6	0,5	37,0	16,7	3,1	30,3	24,4	2,3
60,3	42,0	1,0	68,0	64,8	0,3	76,0	81,6	0,0	67,0	50,7	1,0	60,3	42,0	1,0
90,3	54,1	1,0	98,0	74,8	2,0	106,0	89,1	0,2	97,0	60,8	1,0	90,3	54,1	1,0
120,3	62,0	0,7	128,0	82,9	0,7	136,0	91,9	0,1	127,0	70,2	0,8	120,3	62,0	0,7
150,3	69,4	0,7	158,0	88,7	0,1	166,0	92,3	0,3	157,0	75,2	1,1	150,3	69,4	0,7
270,3	81,6	1,0	278,0	92,7	0,3	286,0	91,9	0,1	277,0	86,5	0,1	270,3	81,6	1,0

LEGENDA:  $\bar{X}$  = conversão média (%);  $\sigma$  = desvio padrão da conversão (%)

TABELA 4.15 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação C7:</i>			<i>Reação C8:</i>			<i>Reação C9:</i>			<i>Reação C14:</i>			<i>Reação C15:</i>		
32,3	15,2	2,9	36,8	23,2	0,3	48,0	45,8	0,0	34,7	19,9	2,6	32,3	15,2	2,9
62,3	41,5	1,2	66,8	56,4	0,5	78,0	81,1	0,0	64,7	50,7	0,7	62,3	41,5	1,2
92,3	52,5	0,6	96,8	71,8	0,2	108,0	88,0	0,0	94,7	62,0	0,1	92,3	52,5	0,6
122,3	59,8	0,3	126,8	80,0	0,3	138,0	91,1	0,1	124,7	69,9	0,9	122,3	59,8	0,3
152,3	66,6	0,5	156,8	84,4	0,5	168,0	91,1	0,9	154,7	75,7	0,7	152,3	66,6	0,5
272,3	79,4	1,2	276,8	90,7	0,5	288,0	90,9	0,1	274,7	86,1	0,2	272,3	79,4	1,2

LEGENDA:  $\bar{X}$  = conversão média (%);  $\sigma$  = desvio padrão da conversão (%)

Por outro lado, quando a *montmorilonita K10* está presente no meio de reação, o catalisador heterogêneo parece suplantar o efeito autocatalítico, o que é verificado a partir do baixo valor do RMSD obtido quando utilizado o modelo cinético que não levou em

consideração esse efeito. Cabe ressaltar que a utilização de razões molares maiores implica também na presença de quantidades maiores de água no meio reacional, uma vez que o etanol não é completamente isento de água, o que também pode explicar o fato das conversões experimentais terem sido mais baixas com a utilização de RM maiores.

TABELA 4.16 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM UTILIZAÇÃO DE CATALISADOR

t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$	t (min)	X (%) $\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação NC1:</i>			<i>Reação NC2:</i>			<i>Reação NC3:</i>			<i>Reação NC4:</i>			<i>Reação NC5:</i>			<i>Reação NC6:</i>		
36,6	14,9	2,4	65,1	14,7	1,2	35,4	16,1	0,1	28,3	14,6	0,6	45,3	26,4	0,6	40,2	12,6	0,5
66,6	27,7	0,3	95,1	26,8	1,0	65,4	32,6	1,7	58,3	22,9	0,6	75,3	47,6	0,5	70,2	22,8	0,9
96,6	38,4	0,8	125,1	39,4	1,0	95,4	42,3	2,6	88,3	28,8	0,1	105,3	59,5	0,3	100,2	29,9	0,4
156,6	53,4	1,8	185,1	52,6	1,1	155,4	56,7	0,8	148,3	38,2	0,1	165,3	70,5	0,0	160,2	41,6	0,3
276,6	67,3	1,6	305,1	67,0	0,6	275,4	68,7	1,0	208,3	44,8	0,3	285,3	80,0	0,8	280,2	56,1	0,2
396,6	68,9	0,3	425,1	74,6	0,1	395,4	75,1	0,4	388,3	58,8	0,7	405,3	85,7	0,2	400,2	65,0	0,3

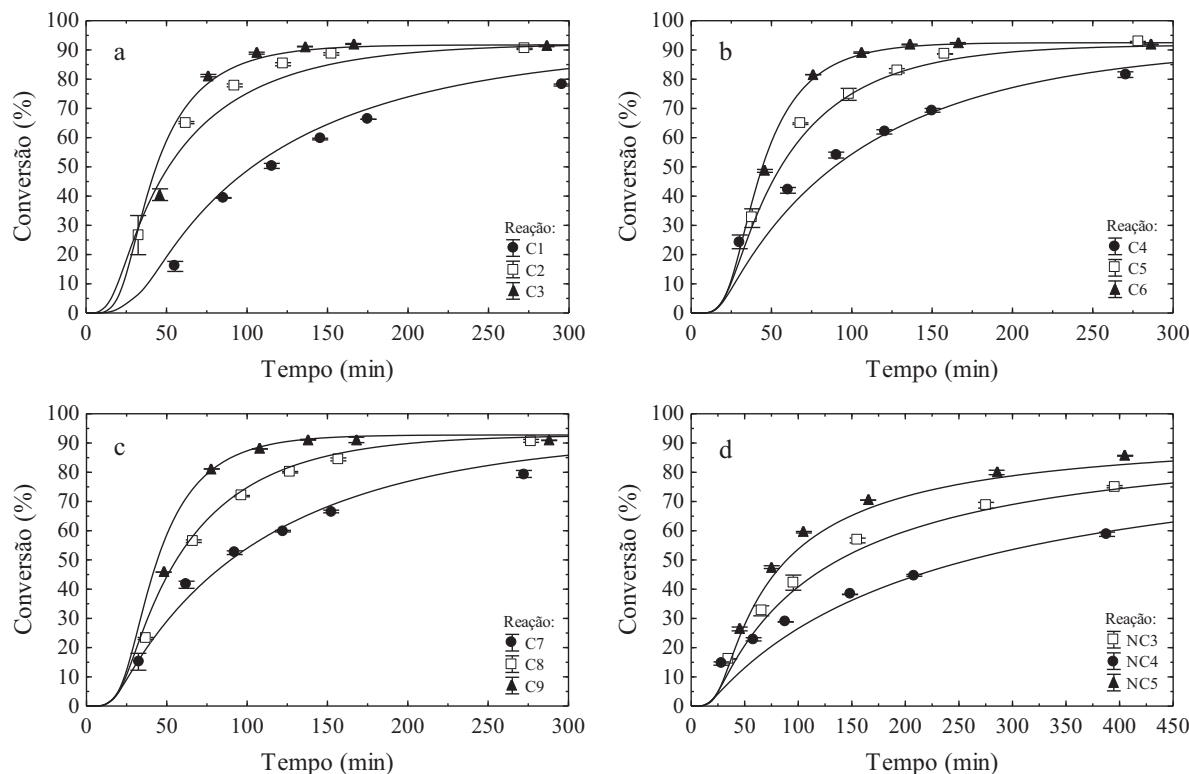
LEGENDA:  $\bar{X}$  = conversão média (%);  $\sigma$  = desvio padrão da conversão (%)

TABELA 4.17 – PARÂMETROS CINÉTICOS ESTIMADOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA SEM CATALISADOR E CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

Sem catalisador		Catalisada por <i>montmorilonita</i> K10	
$k_0$ (1) ( $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	9,65E+03	$k_{\text{cat}}$ ( $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	4,82E+03
$k_0$ (2) ( $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	2,83E+03	$E_a/R$ (K)	7,21E+03
$E_a$ (1)/R (K)	6,99E+03	$K_E$ ( $\text{L}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	7,00E-01
$E_a$ (2)/R (K)	6,81E+03		
RMSD (%)	3,48	RMSD (%)	3,34

A FIGURA 4.26 apresenta os dados experimentais e valores de conversão calculados pelo modelo para a esterificação etílica, permitindo comparar as cinéticas obtidas para os ácidos láurico, esteárico e oleico, realizadas a diferentes temperaturas e com massa de catalisador de cerca de 12 % da massa de AGL, assim como os resultados para a esterificação etílica do ácido oleico sem a utilização de catalisador. Os símbolos indicam os valores experimentais de conversão média e as barras de erro correspondem aos valores da média  $\pm$  desvio padrão, obtidos após análises da acidez por titulação, realizadas em duplicatas, conforme a metodologia apresentada na seção 3.5.1. Para as reações catalisadas por *montmorilonita* K10, todos os AGLs apresentaram o mesmo comportamento, com a obtenção de altas conversões na maior temperatura utilizada (180 °C). Dados experimentais obtidos para o ácido oleico não permitem avaliar se a conversão de equilíbrio a 140 °C e com cerca de 12 % de catalisador iria alcançar o valor daquelas obtidas a 160 °C e 180 °C.

FIGURA 4.26 – EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 COM RM  $\approx$  6:1 E CAT  $\approx$  12 % E SEM CATALISADOR COM RM  $\approx$  6:1

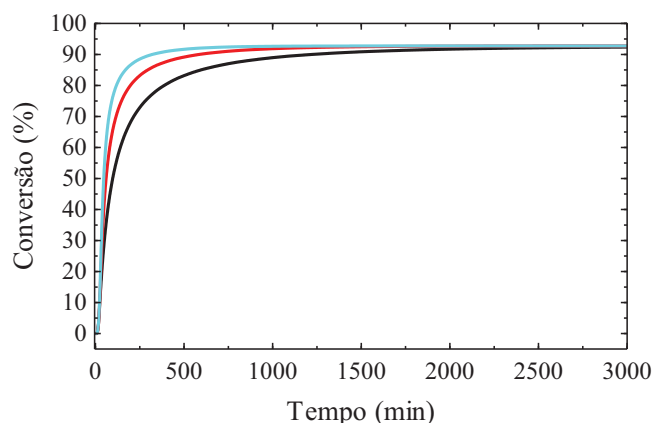


LEGENDA: a) Ácido láurico; b) Ácido esteárico; c) Ácido oleico; d) Ácido oleico (sem catalisador).

NOTA: Os símbolos representam dados experimentais e as linhas representam valores calculados usando o modelo cinético. Reações C1, C4, C7 e NC4: T = 140 °C; reações C2, C5, C8 e NC3: T = 160 °C; e reações C3, C6, C9 e NC5: T = 180 °C.

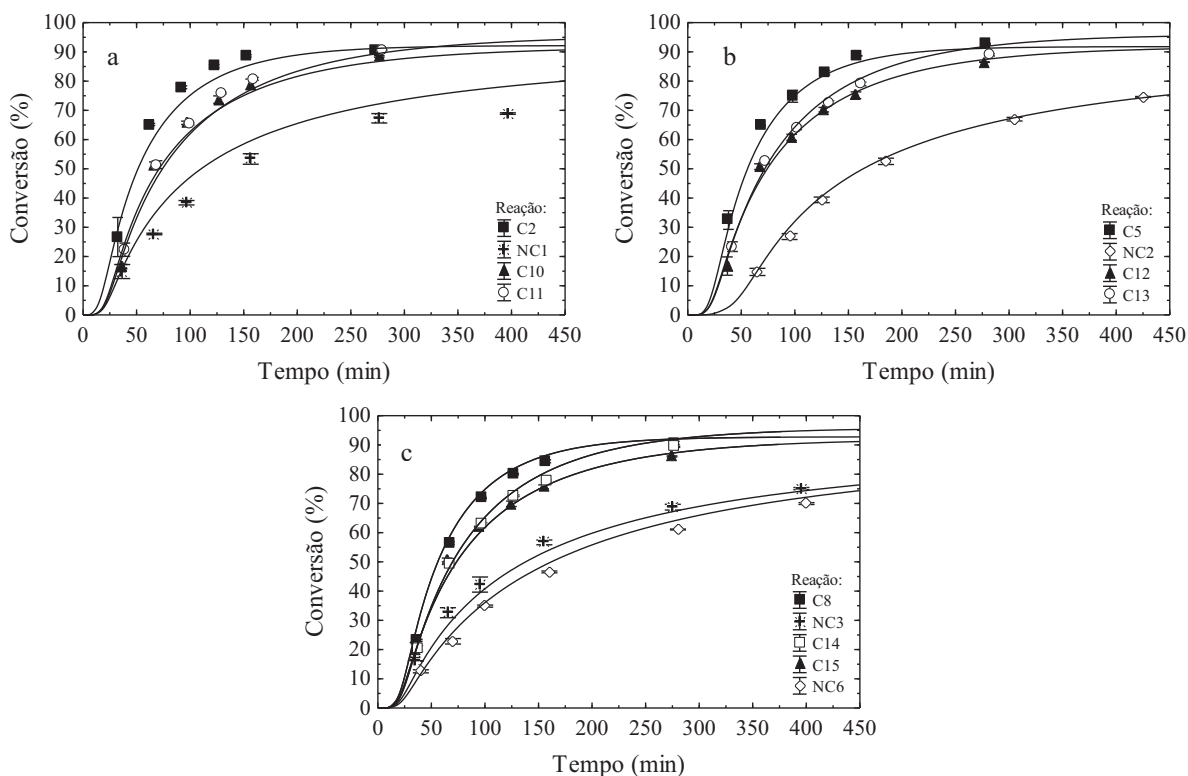
Entretanto, como a modelagem cinética e o conjunto de parâmetros cinéticos ajustados foram capazes de prever satisfatoriamente o comportamento dos AGLs testados, foi realizada uma simulação extrapolando os tempos de reação experimentais e os resultados são apresentados na FIGURA 4.27. A partir desta simulação, é possível observar que após aproximadamente 3000 min, as mesmas conversões de equilíbrio foram alcançadas para todas as temperaturas, sugerindo que a condição de equilíbrio não é deslocada com a temperatura e sim a taxa inicial de consumo do AGL. Estes resultados também podem indicar a natureza endotérmica dessa reação para os AGLs testados, uma vez que o fornecimento de energia sob a forma de calor favorece a reação, o que está em concordância com outros trabalhos (PAIVA et al., 2014; SANTOS et al., 2016). Com relação ao efeito da massa de catalisador, apresentado na FIGURA 4.28, para todos os AGLs as reações sem catalisador apresentaram valores de conversão mais baixos do que as reações que utilizaram catalisador, confirmando o efeito catalítico da *montmorilonita* K10 nas reações de esterificação.

FIGURA 4.27 – SIMULAÇÃO DO EFEITO DA TEMPERATURA NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 COM RM  $\approx$  6:1 E CAT  $\approx$  12%



NOTA: As linhas contínuas indicam dados simulados para  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (linha preta),  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (linha vermelha) e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (linha azul).

FIGURA 4.28 – EFEITO DA RAZÃO MOLAR E DA MASSA DE CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$



LEGENDA: a) Ácido láurico; b) Ácido esteárico; c) Ácido oleico.

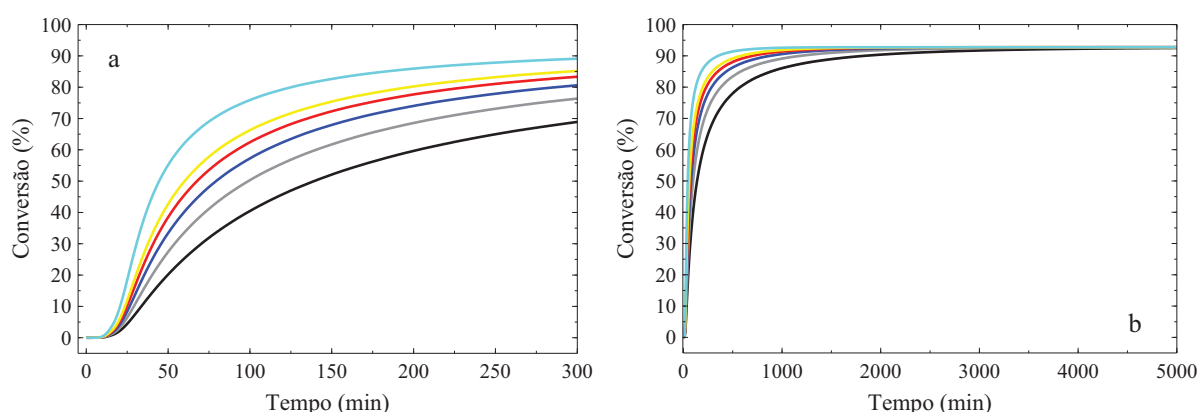
NOTA: Os símbolos representam dados experimentais e as linhas representam valores calculados usando o modelo cinético. Reações C2, C5 e C8: RM  $\approx$  6:1 e Cat  $\approx$  12 %; reações C10, C12 e C14: RM  $\approx$  6:1 e Cat  $\approx$  6 %; reações NC1, NC2 e NC3: RM  $\approx$  6:1 e Cat = 0 %; reações C11, C13 e C15: RM  $\approx$  12:1 e Cat  $\approx$  12 %; e reação NC6: RM  $\approx$  12:1 e Cat = 0 %.

A partir da caracterização realizada por Zatta (2013), essa atividade da K10 com relação a reações de esterificação não é surpreendente, uma vez que há presença de sítios

ácidos muito fortes, além de boa área superficial e da distribuição do tamanho dos poros. Além disso, nas condições testadas nesse trabalho, é observado que a maior carga de catalisador resulta em maiores taxas iniciais de reação, em decorrência da maior disponibilidade de sítios ácidos, o que permite que a reação atinja o equilíbrio mais rapidamente. Industrialmente, o uso de uma maior carga de catalisador não necessariamente configura uma desvantagem, uma vez que os catalisadores sólidos podem ser facilmente recuperados e reutilizados na reação (ZATTA, 2011; 2012a; 2013; SANTOS et al. 2016).

Simulações quanto ao efeito da carga de catalisador sobre a taxa de reação e sobre a conversão de equilíbrio também foram realizadas, utilizando a rampa de aquecimento da reação C8, de esterificação etílica do ácido oleico, a 160 °C, com razão molar e quantidade de catalisador de aproximadamente 6:1 e 12 %, respectivamente. Nestas simulações, no entanto, a quantidade de catalisador foi variada de 0 % (reação sem catalisador) até 24 % e os resultados são mostrados em diferentes escalas na FIGURA 4.29. Em (a) é possível verificar que a quantidade de catalisador, assim como a temperatura, afeta a taxa inicial de reação e em (b), com a extrapolação dos tempos de reação experimentais, pode ser observado que o tempo necessário para atingir o equilíbrio diminui com maiores cargas de catalisador, mas a conversão de equilíbrio não é modificada, confirmando a consistência do modelo cinético utilizado.

FIGURA 4.29 – SIMULAÇÃO DO EFEITO DA CARGA DE CATALISADOR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR MONTMORILONITA K10 A T = 160 °C E RM ≈ 6:1



LEGENDA: a) Simulação em escala que permite observar as taxas iniciais de reação; b) Simulação em escala para observar a conversão de equilíbrio.

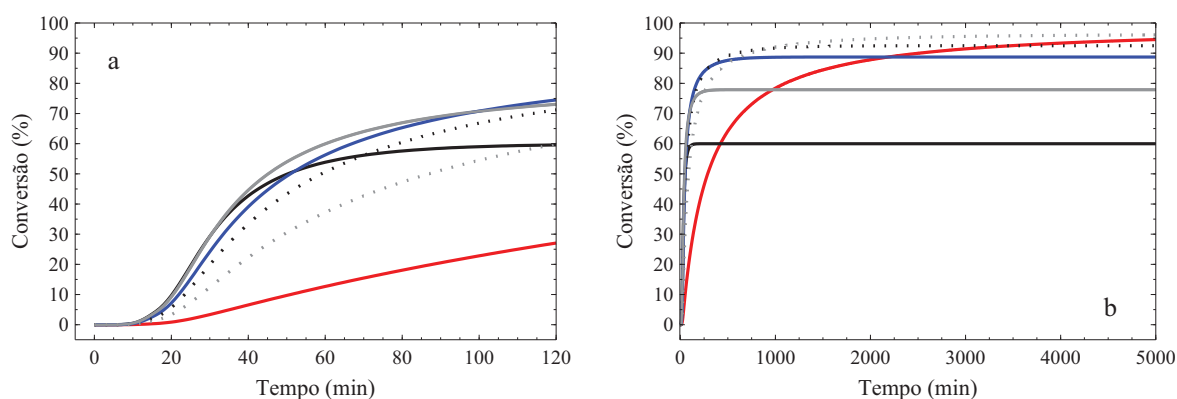
NOTA: As linhas contínuas indicam dados simulados para a reação sem catalisador (linha preta), Cat = 3 % (linha cinza), Cat = 6 % (linha índigo), Cat = 9 % (linha vermelha), Cat = 12 % (linha amarela) e Cat = 24 % (linha azul).

Como os dados de entrada no modelo referentes à massa de catalisador estão em termos de concentração (g/L), cada mudança na razão molar possui um impacto significativo

na concentração de catalisador. Desta maneira, a análise dos dados experimentais crus obtidos com diferentes razões molares fornece informações apenas sobre a consequência do efeito da diluição do catalisador. Isso é confirmado pelo fato de que, para todos os AGLs testados, as cinéticas obtidas com razão molar e quantidade de catalisador de cerca de 6:1 e 12 %, respectivamente, apresentam as maiores conversões. Desta maneira, simulações com diferentes razões molares também foram realizadas, considerando tanto reações catalisadas por *montmorilonita* K10 (FIGURA 4.30) quanto reações realizadas sem a utilização de catalisador (FIGURA 4.31).

A simulação da esterificação etílica do ácido oleico catalisada por *montmorilonita* K10 foi realizada também a partir da rampa de aquecimento da reação C8, em que foi empregada uma massa de catalisador próxima de 12 % (ou aproximadamente 42,69 g/L, no caso das reações com ácido oleico). Diversos valores de razão molar foram simulados e, ainda que muitos desses valores estivessem fora da faixa em que os resultados experimentais foram obtidos, é possível verificar a tendência da influência desse parâmetro nas reações. Em (a) na FIGURA 4.30 há indícios de que um aumento nesta variável leva a maiores taxas de reação inicial até uma razão molar de 6:1 e então esta taxa começa a cair lentamente para valores maiores. Além disso, em (b) na FIGURA 4.30, com a extrapolação dos tempos de reação experimentais, é possível observar a tendência que a reação possui de alcançar o equilíbrio após tempos de reação maiores conforme a razão molar aumenta.

FIGURA 4.30 – SIMULAÇÃO DO EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÁCIDO OLEICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $\text{CAT} \approx 12\%$

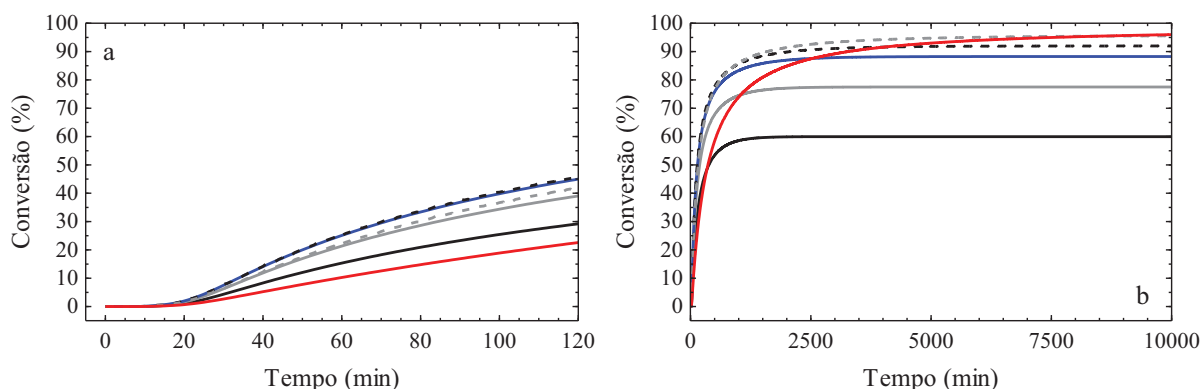


LEGENDA: a) Simulação em escala que permite observar as taxas iniciais de reação; b) Simulação em escala para observar a conversão de equilíbrio.

NOTA: As linhas indicam a simulação de dados para RM = 1:1 (linha preta), RM = 2:1 (linha cinza), RM = 4:1 (linha azul), RM = 6:1 (linha tracejada preta), RM = 12:1 (linha tracejada cinza) e RM = 50:1 (linha vermelha).

Seguindo a mesma linha de raciocínio, a FIGURA 4.31 exibe a simulação da reação sem utilização de catalisador, que demonstra seguir o mesmo comportamento das reações com a utilização de catalisador, indicando que razões molares maiores requerem mais tempo para alcançar o equilíbrio e as conversões de equilíbrio aumentam com o aumento da RM. Após a extrapolação dos tempos de reação experimentais, foi possível visualizar que o equilíbrio deve ser atingido após várias horas de reação, o que também confirma o efeito catalítico da *montmorilonita* K10 nas reações de esterificação etílica de AGLs, uma vez que sua presença leva à diminuição do tempo necessário para atingir o equilíbrio da reação.

FIGURA 4.31 – SIMULAÇÃO DO EFEITO DA RAZÃO MOLAR NA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO SEM CATALISADOR A  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $\text{CAT} = 0\%$



LEGENDA: a) Simulação em escala que permite observar as taxas iniciais de reação; b) Simulação em escala para observar a conversão de equilíbrio.

NOTA: As linhas indicam a simulação de dados para RM = 1:1 (linha preta), RM = 2:1 (linha cinza), RM = 4:1 (linha azul), RM = 6:1 (linha tracejada preta), RM = 12:1 (linha tracejada cinza) e RM = 50:1 (linha vermelha).

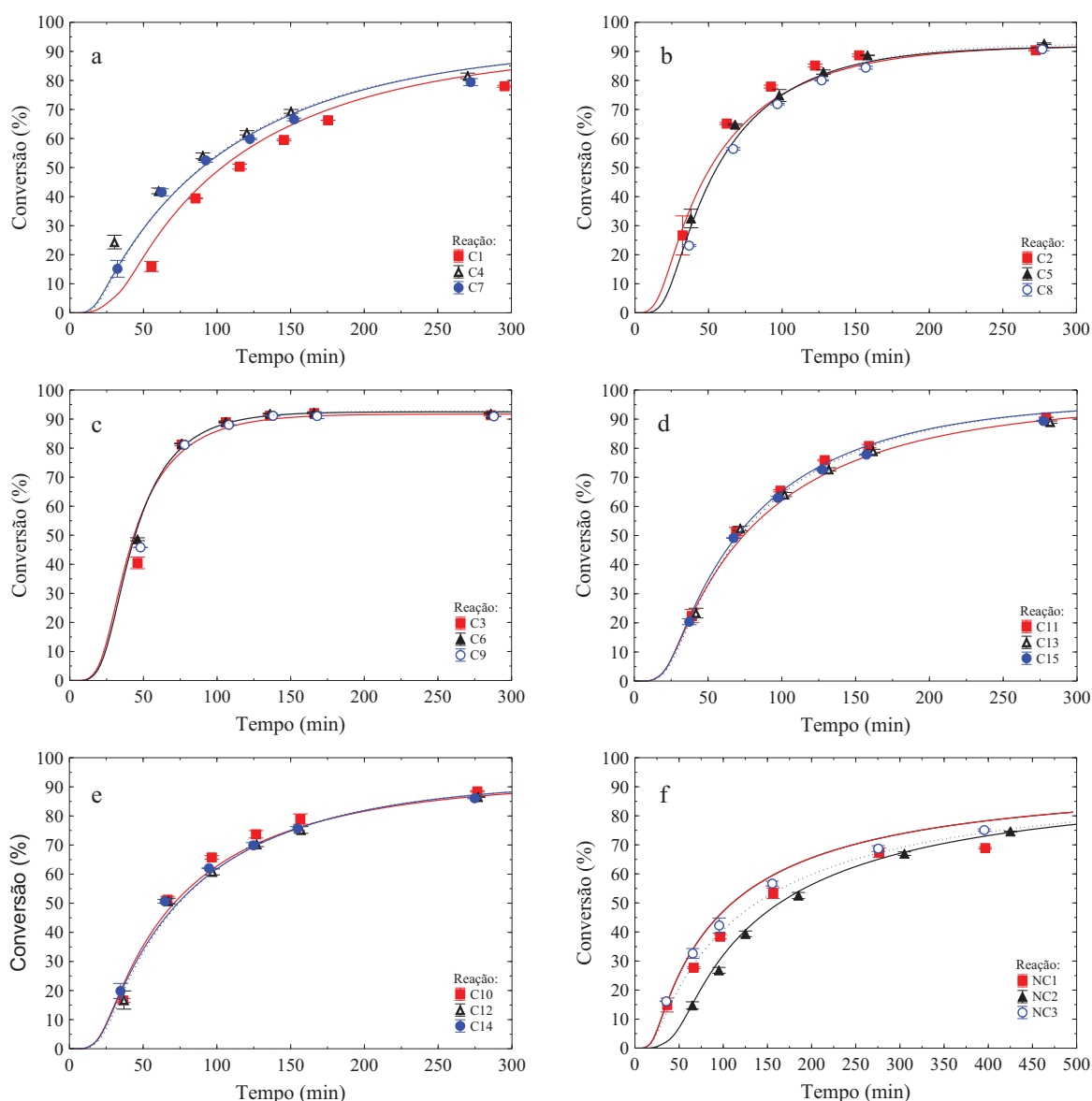
Como todas as análises prévias indicaram que o comportamento dos diferentes AGLs testados é bastante similar, os dados foram compilados na FIGURA 4.32, facilitando a comparação visual entre as cinéticas destes reagentes. As diferenças nas rampas de aquecimento foram responsáveis por causar as maiores diferenças entre os resultados (como pode ser notado para as cinéticas obtidas a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), enquanto rampas de aquecimento similares forneceram resultados praticamente idênticos, com uma pequena diferença para o ácido láurico, que alcançou conversões ligeiramente maiores.

De modo geral, os resultados cinéticos obtidos para AGLs com diferentes tamanhos de cadeia e presença de insaturações são similares, o que é confirmado pelos baixos valores de desvio quadrático médio (RMSD) obtidos, tanto para as reações catalíticas como para as que não utilizaram catalisador. Também vale a pena mencionar que os parâmetros cinéticos foram ajustados usando todos os dados experimentais obtidos e o modelo foi capaz de correlacioná-los muito bem. Os resultados de modelagem obtidos neste trabalho demonstram



que as informações cinéticas obtidas para AGLs puros é suficiente para fornecer um modelo cinético robusto e confiável. Isso também sugere a possibilidade de que o modelo cinético obtido pode ser utilizado no projeto de equipamentos industriais para processar matrizes oleosas mais complexas compostas por misturas de AGLs sem perder informações e, portanto, sem prejudicar a qualidade do projeto de reatores.

FIGURA 4.32 – COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE DIFERENTES ÁCIDOS GRAXOS LIVRES A RM  $\approx$  6:1 E CAT  $\approx$  12 %



LEGENDA: a)  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b)  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c)  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; d) RM  $\approx$  12:1, Cat  $\approx$  12 % e  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e) RM  $\approx$  6:1, Cat  $\approx$  6 % e  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; f) RM  $\approx$  6:1 e  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sem catalisador).

NOTA: Os símbolos representam dados experimentais para o ácido láurico (quadrados), ácido esteárico (triângulos) e ácido oleico (círculos) e as linhas representam valores calculados usando o modelo cinético.

No trabalho de Zatta (2013), também foram realizadas reações de esterificação

metílica utilizando *montmorilonita* K10 seguindo planejamentos fatoriais cuja análise de variância (ANOVA) forneceu coeficiente de correlação ( $R^2$ ) de 0,9611 para o ácido láurico e de 0,9533 para o ácido esteárico. Com razão molar de 12:1, 8 % de catalisador, a 160 °C e após 2 h de reação, a conversão de ácido láurico foi de 96,44 %, representando um ganho de conversão de 26,65 pontos percentuais em relação à reação que não utilizou catalisador, enquanto a de ácido esteárico foi de 97,17 %, com ganho de 25,03 pontos percentuais.

Com base nesse estudo e também nos resultados obtidos anteriormente para a esterificação etílica, foram realizados experimentos para obtenção da cinética de reação de esterificação do ácido láurico utilizando o metanol, o que também permite comparar a reatividade desses dois álcoois. As condições reacionais são apresentadas na TABELA 4.18, sendo que a razão molar e a massa de catalisador empregadas correspondem aos valores que forneceram os melhores resultados de esterificação etílica neste trabalho. Os parâmetros das equações das rampas de aquecimento foram ajustados de acordo com a metodologia descrita na seção 3.6.1, utilizando a equação 3.5 e são apresentados na TABELA 4.19, enquanto a FIGURA 4.33 apresenta a modelagem para o aquecimento do reator nas reações de esterificação metílica do ácido láurico.

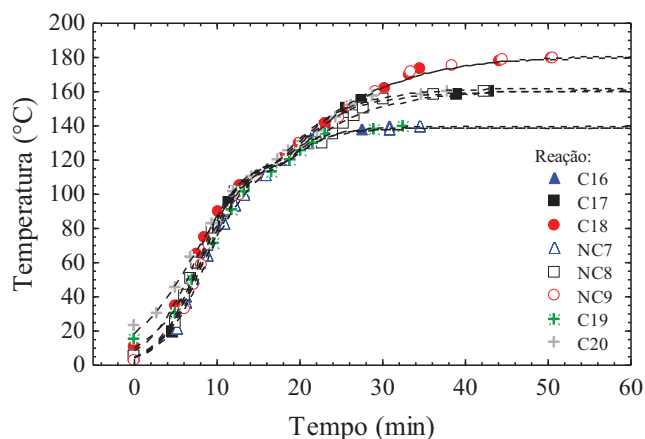
TABELA 4.18 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10

Reação	AGL	T (°C)	RM	Cat (%)
C16	Ácido Láurico	140	6,06:1	12,03
C17	Ácido Láurico	160	6,18:1	12,01
C18	Ácido Láurico	180	5,97:1	11,75
C19	Ácido Esteárico	140	6,02:1	12,02
C20	Ácido Esteárico	160	6,09:1	12,06
NC7	Ácido Láurico	140	6,01:1	0
NC8	Ácido Láurico	160	6,10:1	0
NC9	Ácido Láurico	180	6,01:1	0

TABELA 4.19 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

Parâmetro	Reação							
	C16	C17	C18	NC7	NC8	NC9	C19	C20
a <sub>1</sub>	0,0324	0,0288	0,0513	0,0313	0,0317	0,0266	0,0788	0,1351
b <sub>1</sub>	0,0375	0,0383	0,0755	0,0360	0,0422	0,0396	0,0870	0,1679
c <sub>1</sub>	0,4113	0,4063	0,3504	0,3800	0,4093	0,3861	0,2829	0,2482
a <sub>2</sub>	0,0307	0,0793	0,2189	0,0265	0,1712	0,1587	0,0368	0,1098
b <sub>2</sub>	0,0311	0,0794	0,2177	0,0268	0,1703	0,1584	0,0368	0,1086
c <sub>2</sub>	0,2989	0,1985	0,1244	0,2947	0,1514	0,1350	0,2704	0,1866

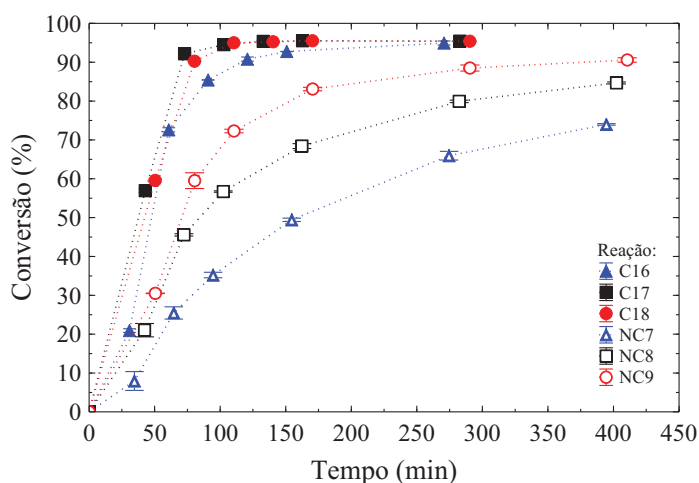
FIGURA 4.33 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10



NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

Os resultados de conversão em relação ao tempo das reações catalisadas por *montmorilonita* K10 são apresentados na TABELA 4.20 e das reações realizadas sem a utilização de catalisador são apresentados na TABELA 4.21. Os dados obtidos foram plotados na FIGURA 4.34, permitindo observar a mesma tendência das reações etílicas, em que a temperatura favorece a reação, mas a presença do catalisador permite a obtenção de conversões mais altas. Além disso, a partir da comparação desses resultados com aqueles obtidos nas reações de esterificação do ácido láurico utilizando etanol, é possível confirmar a maior reatividade do metanol.

FIGURA 4.34 – COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 COM RM  $\approx$  6:1 E CAT  $\approx$  12 % E SEM CATALISADOR COM RM  $\approx$  6:1



NOTA: Os símbolos representam dados experimentais para as reações catalisadas por *montmorilonita* K10 (preenchidos) e sem catalisador (vazios) e as linhas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reações C16 e NC7: T = 140 °C; reações C17 e NC8: T = 160 °C; e C18 e NC9: T = 180 °C.

TABELA 4.20 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação C16:</i>			<i>Reação C17:</i>			<i>Reação C18:</i>			<i>Reação C19:</i>			<i>Reação C20:</i>		
30,8	20,9	0,5	42,9	56,9	0,4	50,4	59,6	0,4	32,5	26,5	2,6	37,8	50,0	0,5
60,8	72,6	0,5	72,9	92,2	0,3	80,4	90,3	0,1	62,5	69,8	1,8	47,8	79,7	0,2
90,8	85,4	0,0	102,9	94,5	0,7	110,4	95,0	0,1	92,5	81,5	0,2	57,8	84,0	0,9
120,8	90,8	0,5	132,9	95,4	0,2	140,4	95,3	0,1	122,5	85,0	0,2	67,8	88,3	0,5
150,8	92,8	0,0	162,9	95,5	0,1	170,4	95,5	0,2	152,5	87,3	1,3	97,8	92,5	0,2
270,8	95,0	0,5	282,9	95,4	0,2	290,4	95,4	0,1	272,5	93,5	0,4	157,8	95,3	0,0

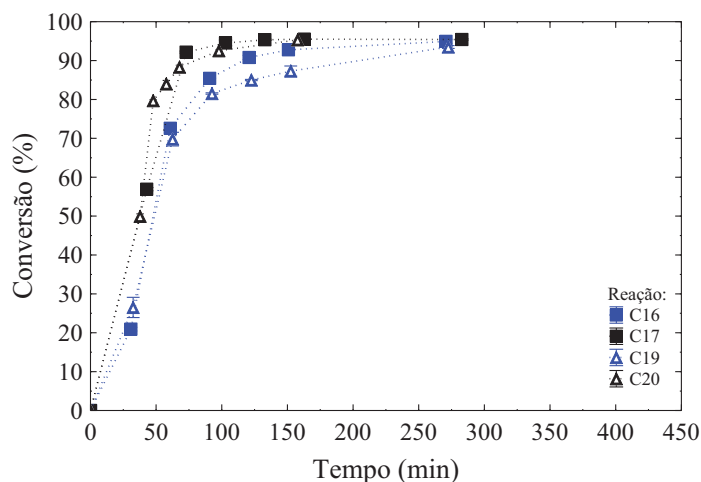
TABELA 4.21 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÁCIDO LÁURICO SEM CATALISADOR

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação NC7:</i>			<i>Reação NC8:</i>			<i>Reação NC9:</i>		
34,6	8,0	2,4	42,3	21,0	1,7	50,5	30,5	0,1
64,6	25,5	1,6	72,3	45,6	0,3	80,5	59,5	2,0
94,6	35,2	0,7	102,3	56,7	0,2	110,5	72,3	0,5
154,6	49,4	0,4	162,3	68,4	0,6	170,5	83,1	0,5
274,6	65,9	1,1	282,3	79,9	0,3	290,5	88,5	0,8
394,6	74,0	0,2	402,3	84,7	0,3	410,5	90,6	0,6

Em relação às reações sem catalisador realizadas a 160 °C, a conversão após 6 h foi de 68,9 % na rota etílica enquanto esse valor foi de 84,7 % na rota metílica. Quanto à reação catalisada por *montmorilonita* K10, a 180 °C a rota metílica levou cerca de 60 min para atingir o equilíbrio e a conversão máxima foi de 95,5 %, enquanto na rota etílica o equilíbrio foi alcançado após cerca de 90 min e a conversão máxima foi de 92,1 %. Também é importante salientar que a utilização de etanol ou metanol como álcool reagente possui vantagens e desvantagens, de modo que a utilização em escala industrial deve levar em conta os aspectos citados na revisão bibliográfica.

Para efetuar a comparação da atividade de ácidos graxos livres diferentes nas reações de esterificação metílica, os dados obtidos para os ácidos láurico e esteárico em condições reacionais similares (RM  $\approx$  6:1, Cat  $\approx$  12% e temperaturas de 140 °C e 160 °C) são apresentados na FIGURA 4.35. O comportamento exibido na esterificação metílica é parecido com o comportamento da esterificação etílica, com pequenas diferenças ao longo das cinéticas de reação para os diferentes AGLs, mas cujo equilíbrio é muito próximo, tanto no tempo necessário para atingir esta condição quanto no valor da conversão.

FIGURA 4.35 – COMPARAÇÃO DAS CONVERSÕES EXPERIMENTAIS DA ESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DISTINTOS CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 COM RM  $\approx$  6:1 E CAT  $\approx$  12 %



NOTA: Os símbolos representam dados experimentais para o ácido láurico (quadrados) e para o ácido esteárico (triângulos) e as linhas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reações C16 e C19: T = 140 °C e reações C17 e C20: T = 160 °C.

#### 4.5 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

As reações de transesterificação etílica do óleo de soja catalisadas por glicerolato de zinco não suportado foram realizadas nas condições expostas a seguir na TABELA 4.22. Para as reações de transesterificação do óleo de soja, a razão molar apresentada relaciona o número de mols de álcool com o número total de mols de acilgliceróis, ou seja, a soma do número de mols de MAG, DAG e TAG, enquanto a quantidade de catalisador é expressa como a massa do catalisador utilizada para cada 100 g de óleo de soja (reação em 1 etapa) ou de acilgliceróis (reação em 2 etapas). O cálculo da massa molar dos acilgliceróis foi feito baseado no perfil de AGLs obtido por cromatografia em fase gasosa, conforme também utilizado por Voll et al. (2013) e considera que os acilgliceróis são formados por um, dois ou três grupamentos alquila provenientes do AGL ligados à estrutura do glicerol. Desta maneira, uma vez determinado o perfil de AGLs (C16:0 = (10,14 $\pm$ 0,87) %, C18:0 = (0,0414 $\pm$ 0,62), C18:1 = (25,96 $\pm$ 2,26) %, C18:2 = (51,77 $\pm$ 3,30) % e C18:3 = (8,00 $\pm$ 2,26) %), foi possível também calcular a massa molar média do grupamento alquila (235,32 g/mol) e com isso as massas molares médias de MAG (354,42 g/mol), DAG (616, 74 g/mol) e TAG (879,06 g/mol).

A faixa de temperaturas testada está acima da maior temperatura utilizada por Lisboa (2014), que havia sido de 120 °C, para avaliar se é possível obter altas conversões de TAG e altos teores de ésteres utilizando este catalisador. As reações K1 a K10 foram realizadas sem adição de ésteres no início da reação, enquanto as reações K11 e K12 foram realizadas para

simular uma reação em duas etapas, utilizando as condições reacionais da reação K7, com tempo de reação fixado em 2 h (desconsiderando o período de aquecimento do meio de reação). Antes da realização dessas reações, o óleo de soja utilizado foi analisado por CG, fornecendo uma composição de 98,8 % de TAG, 1,1 % de DAG e 0,1 % de MAG.

TABELA 4.22 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

Reação	T (°C)	RM	Cat (%)	Éster <sub>i</sub> (%)
K1	140	12,31	2,01	0
K2	160	11,99	2,02	0
K3	180	12,29	2,02	0
K4	160	12,34	0	0
K5	140	50,00	2,00	0
K6	160	50,16	2,00	0
K7	180	50,52	2,00	0
K8	180	51,16	0	0
K9	180	50,51	4,03	0
K10	180	51,11	6,13	0
K11	180	50,71	2,03	0
K12 <sup>4</sup>	180	34,34	2,30	45,2

<sup>4</sup> A reação K12 foi realizada na sequência da reação K11 e os valores de RM, Cat (%) e éster<sub>i</sub> foram calculados após a realização das análises das amostras.

Os parâmetros obtidos para as rampas de aquecimento são apresentados na TABELA 4.23, no caso das reações com RM  $\approx$  12:1, e na TABELA 4.24, para as reações que utilizaram RM  $\approx$  50:1, enquanto a FIGURA 4.36 apresenta os valores experimentais e aqueles ajustados pelo modelo para todas as rampas de aquecimento obtidas no estudo da transesterificação etílica catalisada por glicerolato de zinco.

TABELA 4.23 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  12:1

Parâmetro	Reação			
	K1	K2	K3	K4
a <sub>1</sub>	0,0650	0,0506	0,0415	0,0605
b <sub>1</sub>	0,0728	0,0653	0,0614	0,0780
c <sub>1</sub>	0,3566	0,3762	0,3717	0,3661
a <sub>2</sub>	0,0524	0,1648	0,1639	0,2021
b <sub>2</sub>	0,0524	0,1631	0,1633	0,2012
c <sub>2</sub>	0,2930	0,1801	0,1387	0,1759

TABELA 4.24 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1

Parâmetro	Reação							
	K5	K6	K7	K8	K9	K10	K11	K12
a <sub>1</sub>	0,0904	0,0846	0,0831	0,0776	0,0705	0,0727	0,0965	0,0670
b <sub>1</sub>	0,1000	0,1069	0,1174	0,1119	0,1024	0,1053	0,1287	0,0949
c <sub>1</sub>	0,3255	0,3158	0,3141	0,3302	0,3394	0,3401	0,2928	0,4040
a <sub>2</sub>	0,0109	0,1308	0,2296	0,2298	0,2011	0,2123	0,3211	0,2890
b <sub>2</sub>	0,0108	0,1297	0,2268	0,2286	0,1983	0,2092	0,3179	0,2847
c <sub>2</sub>	0,3932	0,1923	0,1388	0,1361	0,1412	0,1391	0,1289	0,1494

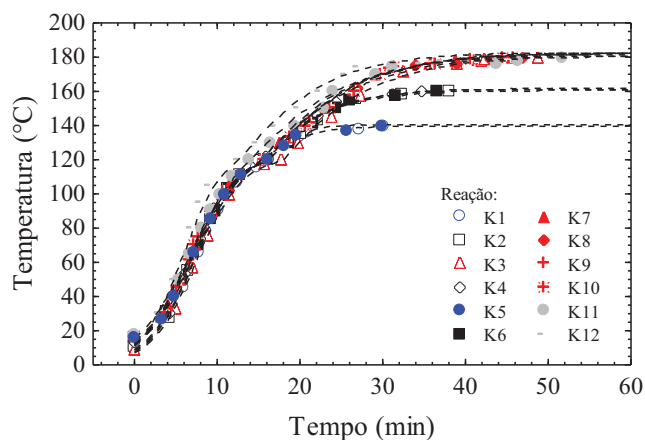
Seguindo o procedimento descrito na seção 3.3 para a determinação das cinéticas de reação, foram obtidas amostras ao longo da reação, cujas composições foram determinadas por cromatografia em fase gasosa, descrita na seção 3.5.2. Análises realizadas em amostras com composição conhecida forneceram erros relativos de 3,72 % e de 4,72 % para os teores de éster e TAG, respectivamente, enquanto os teores de MAG e DAG foram obtidos com erros absolutos de 2,31 % e 6,19 %, respectivamente. As composições obtidas a partir desta técnica são apresentadas na TABELA 4.25 para as reações com RM de cerca de 12:1 e na TABELA 4.26 para aquelas com RM de aproximadamente 50:1. Esses dados foram plotados de modo a relacionar os teores das espécies presentes em função do tempo e são apresentados nas FIGURAS 4.37 e 4.38.

TABELA 4.25 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  12:1

t (min)	Teor (%)				t (min)	Teor (%)			
	Éster	MAG	DAG	TAG		Éster	MAG	DAG	TAG
<i>Reação K1:</i>					<i>Reação K2:</i>				
30,1	0,13	0,04	0,97	98,9	38,1	0,15	0,03	1,2	98,6
60,1	0,12	0,03	1,0	98,8	68,1	0,48	0,10	1,9	97,5
90,1	0,21	0,03	1,2	98,6	98,1	0,93	0,08	3,0	96,0
150,1	0,62	0,05	2,4	97,0	158,1	2,3	0,29	5,5	91,9
270,1	1,1	0,09	3,4	95,4	278,1	8,9	1,6	13,2	76,3
390,1	1,8	0,22	4,5	93,6	398,1	23,4	4,1	17,6	54,9
<i>Reação K3:</i>					<i>Reação K4:</i>				
48,7	0,57	0,06	2,3	97,0	34,6	0,04	0,05	1,2	98,7
78,7	2,3	0,27	5,6	91,9	62,6	0,04	0,03	1,0	98,9
108,7	5,9	1,0	10,2	82,9	96,6	0,08	0,04	1,0	98,9
168,7	24,9	4,3	18,1	52,7	154,6	0,16	0,04	1,2	98,6
288,7	46,2	8,6	16,9	28,3	274,6	0,37	0,05	1,6	98,0
408,7	57,7	10,3	13,2	18,8	394,6	0,59	0,29	2,1	97,1

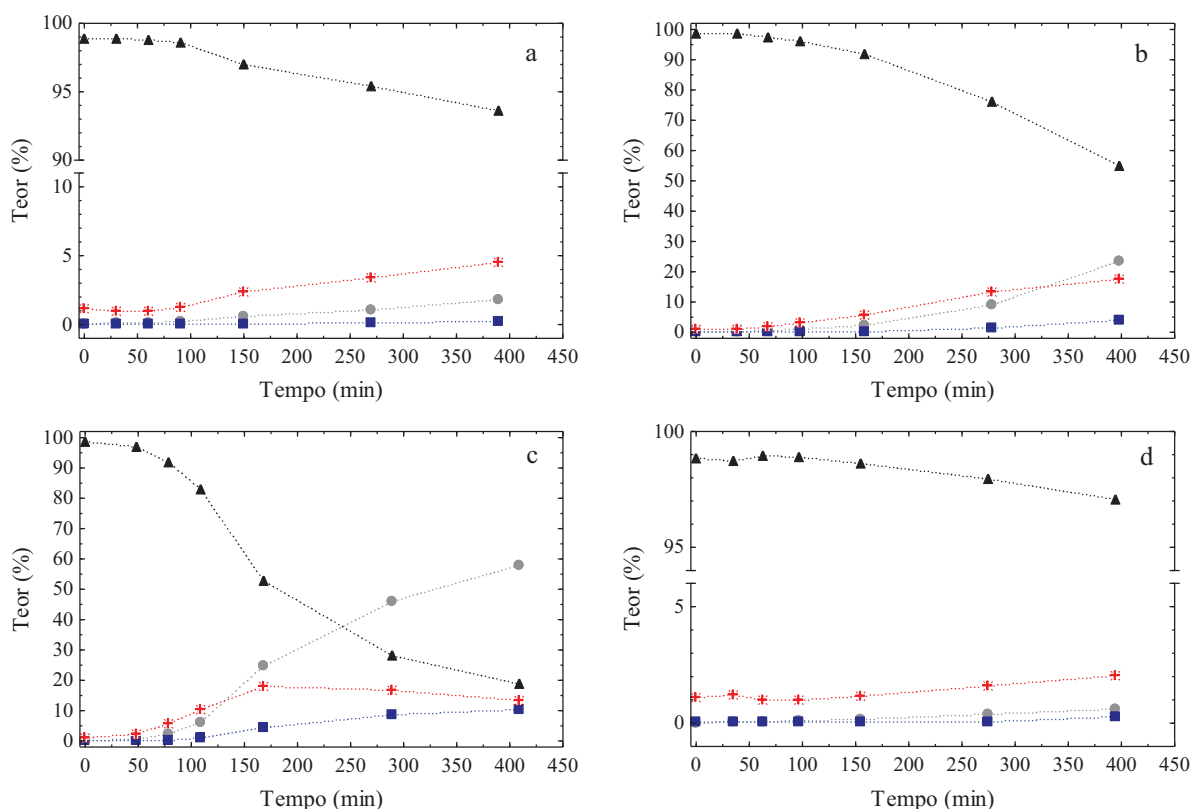


FIGURA 4.36 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo

FIGURA 4.37 – EFEITO DA TEMPERATURA NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  12:1



LEGENDA: a) Reação K1: RM = 12,31:1, Cat = 2,01 % e T = 140 °C; b) Reação K2: RM = 11,99:1, Cat = 2,02 % e T = 160 °C; c) Reação K3: RM = 12,29:1, Cat = 2,02 % e T = 180 °C; d) Reação K4: RM = 12,34:1, Cat = 0 e T = 160 °C.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

Os resultados obtidos para as reações de transesterificação etílica do óleo de soja neutro demonstraram que o glicerolato de zinco possui atividade catalítica, o que é evidenciado a partir de comparações entre (b) e (d) da FIGURA 4.37 e entre (c) e (d) da FIGURA 4.38. Para facilitar a visualização, os teores de éster e de TAG são apresentados novamente na FIGURA 4.39, que em (a) e (b) representam os dados obtidos para a RM  $\approx$  12:1, enquanto (c) e (d) se referem aos dados obtidos para a RM  $\approx$  50:1.

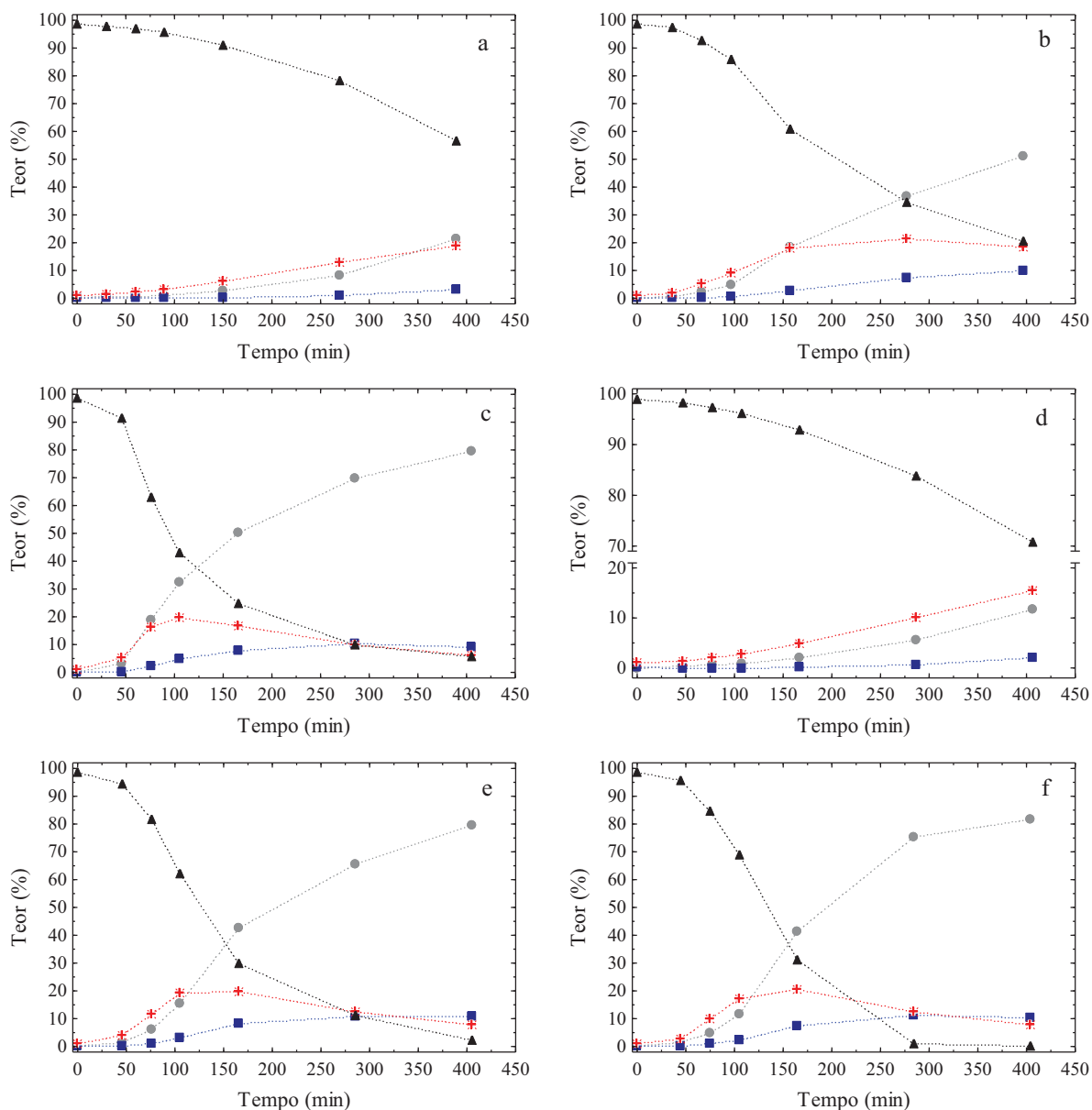
TABELA 4.26 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1

t (min)	Teor (%)				t (min)	Teor (%)			
	Éster	MAG	DAG	TAG		Éster	MAG	DAG	TAG
<i>Reação K5:</i>					<i>Reação K6:</i>				
29,9	0,54	0,09	1,6	97,8	36,6	0,48	0,05	2,0	97,5
59,9	0,64	0,05	2,3	97,0	66,6	2,2	0,16	5,1	92,5
89,9	1,1	0,08	3,1	95,7	96,6	4,7	0,55	9,0	85,7
149,9	2,7	0,23	6,1	90,9	156,6	18,4	2,7	18,1	60,7
269,9	8,0	1,1	12,8	78,1	276,6	36,7	7,3	21,5	34,4
389,9	21,2	3,1	18,9	56,8	396,6	50,9	10,1	18,6	20,4
<i>Reação K7:</i>					<i>Reação K8:</i>				
45,6	3,0	0,24	5,3	91,5	47,0	0,33	0,04	1,4	98,3
75,6	18,7	2,3	16,2	62,9	77,0	0,54	0,00	2,1	97,4
105,6	32,3	5,0	19,7	43,0	107,0	0,89	0,05	2,8	96,2
165,6	50,4	7,9	16,8	24,9	167,0	2,1	0,15	4,9	92,9
285,6	69,9	10,3	9,9	9,9	287,0	5,5	0,70	10,1	83,7
405,6	79,6	8,9	6,1	5,5	407,0	11,8	2,0	15,4	70,8
<i>Reação K9:</i>					<i>Reação K10:</i>				
45,7	1,6	0,23	4,0	94,2	44,5	1,3	0,28	2,7	95,7
75,7	6,0	0,95	11,5	81,5	74,5	4,7	0,77	9,9	84,6
105,7	15,3	3,3	19,4	62,0	104,5	11,6	2,3	17,3	68,8
165,7	42,5	8,2	19,5	29,8	164,5	41,5	7,2	20,4	31,0
285,7	65,7	10,8	12,3	11,2	284,5	75,1	11,3	12,6	0,95
405,7	79,5	10,6	7,7	2,1	404,5	81,5	10,4	7,9	0,29

As reações que utilizaram o glicerolato de zinco apresentaram velocidades consideravelmente maiores, tanto para o consumo de TAG como para a formação de ésteres. Os valores finais de ésteres obtidos com RM  $\approx$  12:1 a 160 °C foram de 0,59 % na reação sem catalisador e de 23,4 % na reação com glicerolato de zinco, enquanto com RM  $\approx$  50:1 a 180 °C esses valores foram de 11,8 % (sem catalisador) e 79,5 % (rota catalítica). Quanto aos teores de TAG, com RM  $\approx$  12:1 os valores finais obtidos foram de 97,1 % na reação realizada

sem catalisador e de 54,9 % na rota catalítica, ao passo que para  $RM \approx 50:1$  esses valores foram de 70,8 % e 5,5 %, respectivamente.

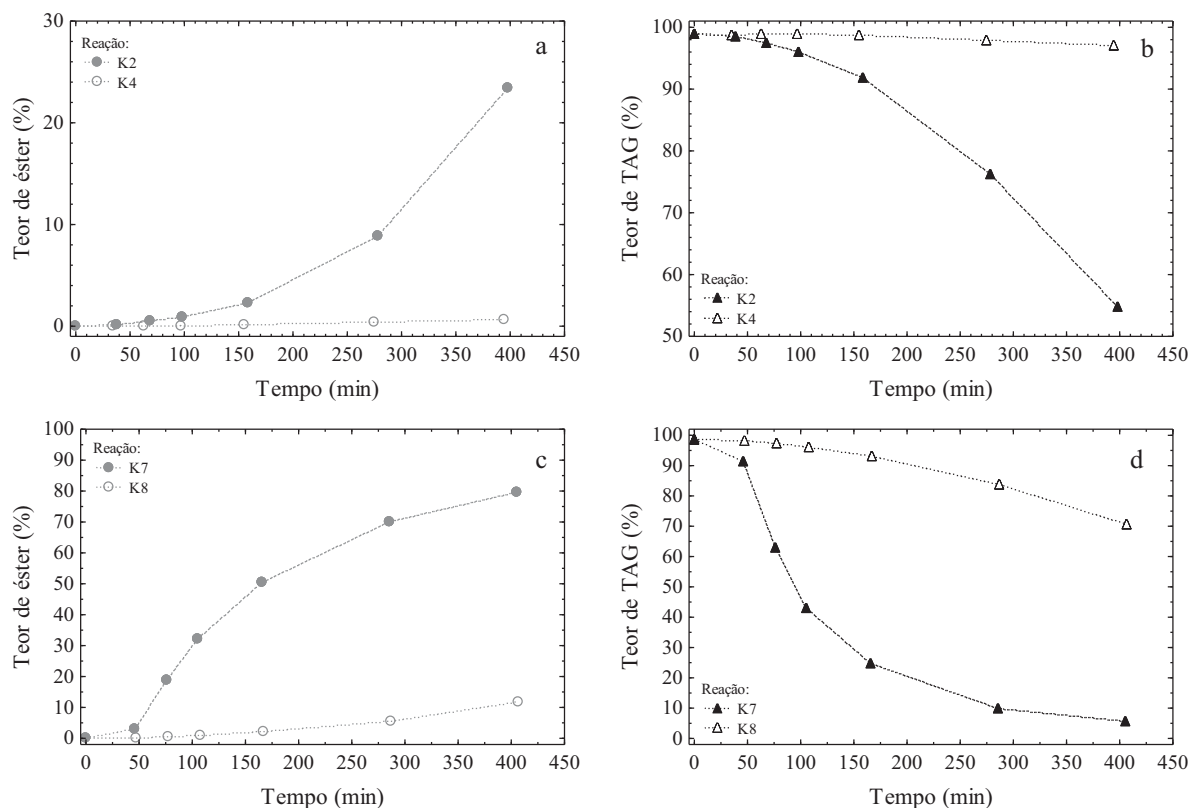
FIGURA 4.38 – EFEITOS DA TEMPERATURA E DA MASSA DE GLICEROLATO DE ZINCO NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM  $RM \approx 50:1$



LEGENDA: a) Reação K5:  $RM = 50,00:1$ , Cat = 2,00 % e  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; b) Reação K6:  $RM = 50,16:1$ , Cat = 2,00 % e  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; c) Reação K7:  $RM = 50,52:1$ , Cat = 2,00 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; d) Reação K8:  $RM = 51,16:1$ , Cat = 0,  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e) Reação K9:  $RM = 50,51:1$ , Cat = 4,03 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; f) Reação K10:  $RM = 51,11:1$ , Cat = 6,13 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

FIGURA 4.39 – EFEITO DO GLICEROLATO DE ZINCO NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA

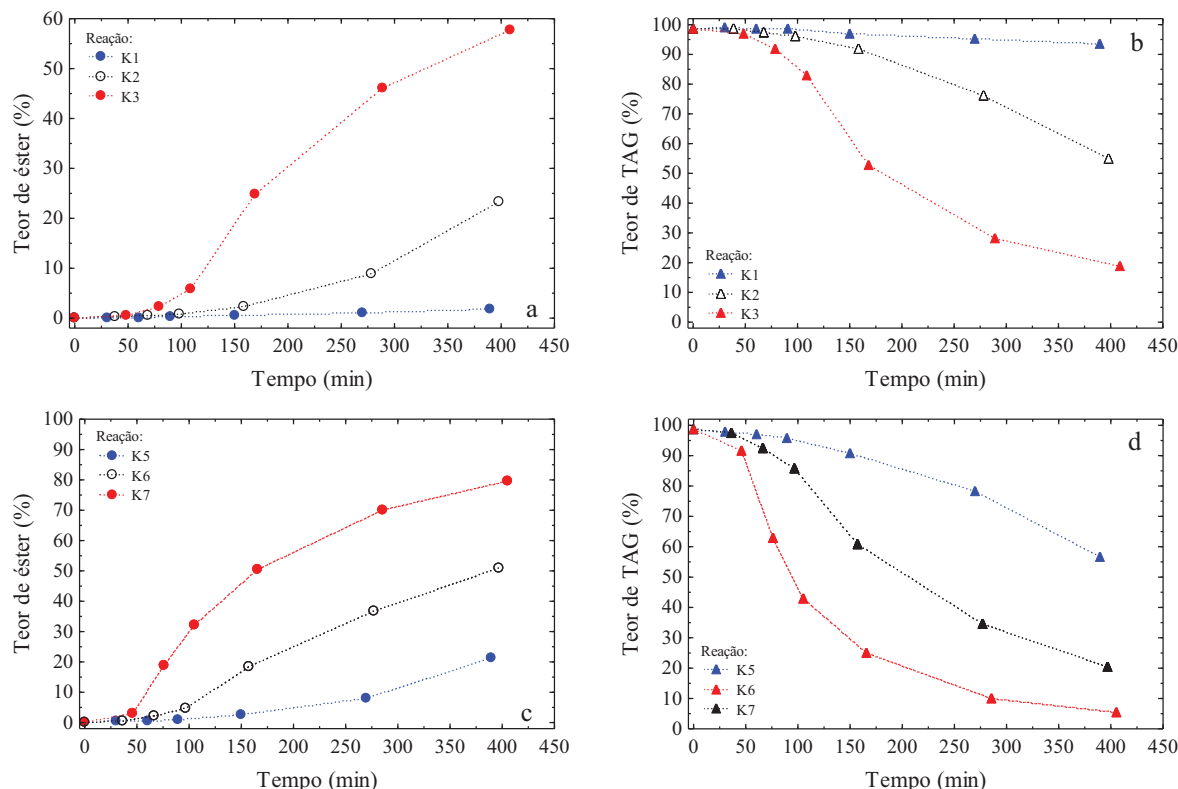


LEGENDA: a, b) Comparação das reações K2 e K4; c, d) Comparação das reações K7 e K8.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para as reações catalisadas por glicerolato de zinco (símbolos preenchidos) e sem catalisador (símbolos vazios) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K2:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 11,99:1$  e  $Cat = 2,02\%$ ; reação K4:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 12,34:1$ ,  $Cat = 0\%$ ; reação K7:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 50,52:1$  e  $Cat = 2,00\%$  e reação K8:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 51,16:1$  e  $Cat = 0\%$ .

Através da análise desses dados, é possível confirmar que o aumento da razão molar, que implica em um aumento na quantidade de etanol, desloca o equilíbrio no sentido da formação de produtos, favorecendo a reação. Além disso, para ambas as razões molares, a temperatura teve uma influência positiva, apresentando concordância com a tendência apresentada no trabalho de Lisboa (2014). Os dados referentes a diferentes temperaturas são apresentados em (a) e (b) na FIGURA 4.40 para  $RM \approx 12:1$  e em (c) e (d) na FIGURA 4.40 para  $RM \approx 50:1$ . A  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $RM \approx 12:1$  os teores após 6 h de reação foram de 1,8 % de éster e 93,6 % de TAG, enquanto a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  os valores finais foram de 23,4 % de éster e 54,9 % de TAG e a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  esses valores foram de 57,7 % e 18,8 %, respectivamente. Por sua vez, os valores ao final das reações que utilizaram  $RM \approx 50:1$ , foram de 21,2 % de éster e 56,8 % de TAG a  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 50,9 % de éster e 20,4 % de TAG a  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 79,6 % de éster e 5,5 % de TAG a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Cabe salientar que nenhuma das reações pareceu ter sido conduzida até o equilíbrio.

FIGURA 4.40 – EFEITO DA TEMPERATURA NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



LEGENDA: a, b) Comparação das reações K1, K2 e K3;

c, d) Comparação das reações K5, K6 e K7.

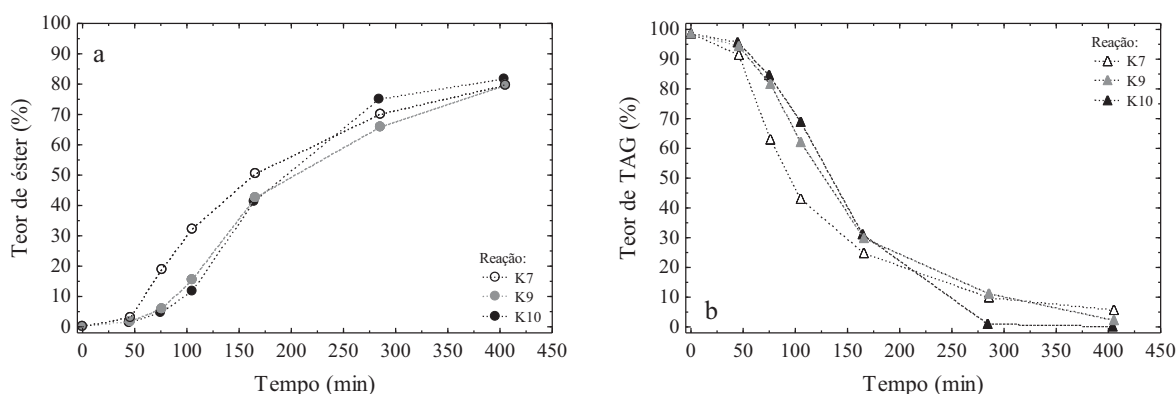
NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para as reações obtidas a  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (azuis),  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (símbolos vazios) e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vermelhos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K1:  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 12,31:1 e Cat = 2,01 %; reação K2:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 11,99:1 e Cat = 2,02 %; reação K3:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 12,29:1 e Cat = 2,02 %; reação K5:  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,00:1 e Cat = 2,00 %; reação K6:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,16:1 e Cat = 2,00 % e reação K7:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,52:1 e Cat = 2,00 %.

Para avaliar o efeito da quantidade de catalisador, os dados obtidos com RM  $\approx 50:1$  e a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  foram plotados na FIGURA 4.41. Se apenas as amostras obtidas após 6 h de reação forem analisadas, é possível observar que há uma leve tendência para a formação de ésteres e o consumo de TAG conforme o aumento da quantidade de catalisador. Nessa situação, o teor de ésteres foi de 79,6 % com 2,00 % de catalisador, 79,5 % com 4,03 % de catalisador e 81,5 % com 6,13 % de catalisador, enquanto os teores de TAG foram de 5,5 % com 2,00 % de catalisador, 2,1 % com 4,03 % de catalisador e 0,29 % com 6,13 % de catalisador.

Analisando apenas a velocidade inicial da reação, o comportamento se inverte e os teores de ésteres obtidos até 2 h de reação foram maiores na reação que utilizou 2,00 % de catalisador, seguido pelas reações que utilizaram 4,03 % e 6,13 %. Esse comportamento também foi verificado avaliando o teor de TAG na mesma faixa de tempo de reação,

indicando um consumo maior desse reagente com o uso de 2,00 % de catalisador, seguido pelas reações que utilizaram 4,03 % e 6,13 %. Esses resultados estão em concordância com os apresentados por Lukic et al. (2016) para o diglicerolato de cálcio e podem ter relação com uma maior dificuldade de acesso dos reagentes aos sítios do catalisador quando a massa de catalisador é maior.

FIGURA 4.41 – EFEITO DA MASSA DE GLICEROLATO DE ZINCO NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM RM  $\approx$  50:1 E T = 180 °C



LEGENDA: a, b) Comparação das reações K7, K9 e K10.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para Cat = 2,00 % (símbolos vazios), Cat = 4,03 % (cinzas) e Cat = 6,13 % (pretos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K7: Cat = 2,00 %; reação K9: Cat = 4,03 % e reação K10: Cat = 6,13 %.

As influências da razão molar e da quantidade de catalisador podem ter relação com a viscosidade do meio de reação, conforme também observado por Hamerski e Corazza (2014), que utilizaram um hidróxido duplo lamelar (composto lamelar) como catalisador em reações de esterificação do ácido láurico por glicerol. Quando a viscosidade do meio reacional era menor, possivelmente o glicerolato de zinco se encontrava mais disperso no meio de reação, expondo os sítios ativos para serem acessados com maior facilidade pelas espécies reagentes e assim facilitando a ocorrência da reação. O aumento da razão molar causa uma diminuição da viscosidade do meio de reação e foi nessa condição que a taxa de reação foi mais rápida. Com relação à massa de catalisador, quando a menor quantidade foi utilizada, a taxa de reação foi mais rápida até 2 h de reação. Com a formação de ésteres ao longo do tempo, a tendência é que a viscosidade do meio de reação também sofra um decréscimo e com isso o glicerolato de zinco se torne mais disperso. Além disso, como a utilização de uma massa maior de catalisador significa que existem mais sítios disponíveis para a reação, após a diminuição da viscosidade do meio de reação, é provável que a reação seja facilitada, o que pode explicar o porquê dos teores de ésteres terem sido maiores ao final das 6 h de reação.

para essa condição.

Assim como verificado na avaliação da temperatura, o teste da quantidade de catalisador também não permitiu a observação da conversão de equilíbrio, no período de 6 h de reação. Para a avaliação da composição no equilíbrio, foram realizadas reações em duplicata a 60 °C, com razão molar de cerca de 50:1, utilizando 0,5 % de hidróxido de sódio e com tempo de reação de 2 h. Nessas condições, após a purificação das amostras obtidas, a análise por CG forneceu teores de (98,8±0,2) % de éster e (1,2±0,2) % de MAG, indicando que, para RM ≈ 50:1, possivelmente são atingidas conversões totais dos acilgliceróis quando o equilíbrio é atingido.

Haja em vista que os teores de ésteres obtidos utilizando glicerolato de zinco sugerem que estas reações estão ocorrendo lentamente, pois ainda estão distantes do equilíbrio, foi concebida uma estratégia de reação em duas etapas (reações sequenciais K11 e K12), para verificar a possibilidade de que a remoção do glicerol, um dos produtos formados, pudesse favorecer a formação de mais produtos. Após a realização do procedimento descrito na seção 3.3, foram obtidas 5 amostras, sendo que duas alíquotas de cada reação permitiram o acompanhamento das conversões, a primeira delas retirada após a temperatura do meio reacional atingir a temperatura do planejamento, enquanto a segunda amostra de cada reação foi obtida após 2 h de reação. A amostra restante é referente à composição do meio reacional após o período de resfriamento que sucedeu a primeira reação. As composições obtidas para cada amostra são apresentadas na TABELA 4.27 e na FIGURA 4.42 os valores obtidos foram plotados em função do tempo e também são destacadas as regiões correspondentes a cada reação realizada.

TABELA 4.27 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA A REAÇÃO SEQUENCIAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO

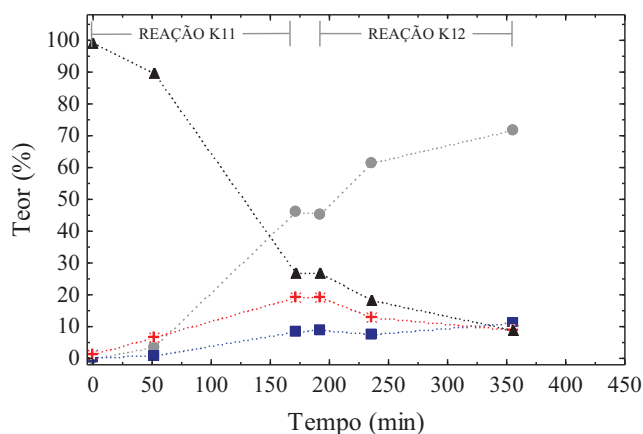
t (min)	Teor (%)				t (min)	Teor (%)			
	Éster	MAG	DAG	TAG		Éster	MAG	DAG	TAG
<i>Reação K11:</i>					<i>Reação K12:</i>				
51,7	3,3	0,46	6,5	89,7	235,7	61,4	7,6	12,9	18,1
171,7	45,9	8,5	18,9	26,6	355,7	71,8	10,9	8,6	8,7
192,8	45,2	8,9	19,1	26,8					

A reação K11 foi realizada nas mesmas condições da reação K7, enquanto a reação K12 apresentou condições diferentes, devido ao fato de que, para o cálculo das quantidades de etanol e de catalisador necessários para a segunda reação, os teores de ésteres, MAG, DAG e TAG presentes deveriam ser conhecidos. Como as curvas de calibração até



aquele momento não estavam bem estabelecidas, a composição considerada para a terceira amostra da reação K11 foi diferente da composição real, de modo que, para a reação K12, os valores calculados em relação à quantidade de acilgliceróis foram de 2,30 % de catalisador enquanto a RM foi de 34,34:1.

FIGURA 4.42 – REAÇÃO SEQUENCIAL DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO A  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$



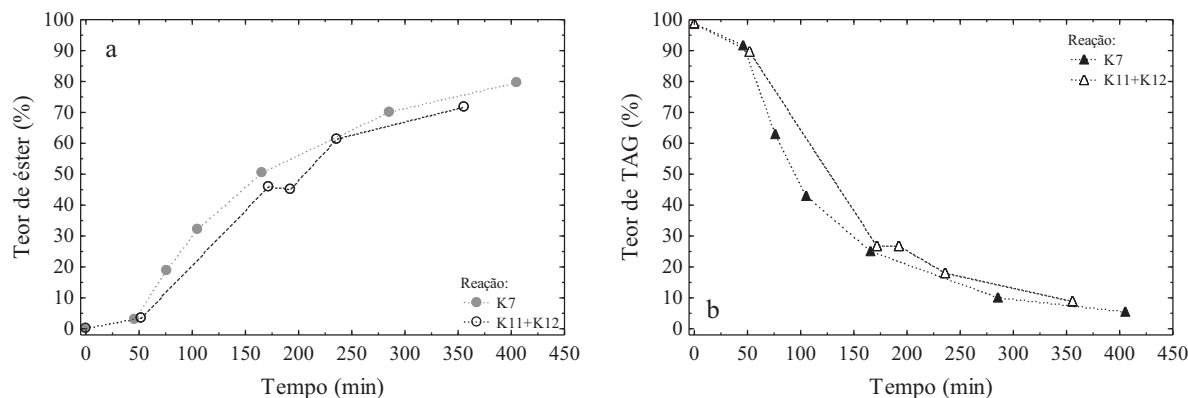
NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) e as linhas pontilhadas somente conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K11: RM = 50,71:1 e Cat = 2,03 % e reação K12: RM = 34,34:1 e Cat = 2,30 %.

Para efeito de comparação, os dados obtidos nessas reações são apresentados na FIGURA 4.43. Os resultados para os teores de ésteres e TAG após 171,7 min da reação K11 (45,9 % e 26,6 %, respectivamente) apresentaram coerência com aqueles obtidos após 165,6 min da reação K7 (50,4 % e 24,9 %, respectivamente). O valor obtido após 355,7 min do processamento em duas etapas do óleo de soja a partir da transesterificação etílica usando glicerolato de zinco como catalisador foi de 71,8 % de éster e de 8,7 % de TAG.

Esses valores apresentaram tendência menor do que a apresentada pela reação K7, o que pode ser explicado pelo fato de que a RM da reação K12 (34,34:1) é bem menor do que a da reação K7 (50,52:1). Além disso, devido às características do reator e ao procedimento experimental, a reação K11 levou 21,1 min para resfriar após a retirada de sua última amostra, enquanto o período de aquecimento do reator para a reação K12 foi de 42,9 min. Desta maneira, a reação sequencial permaneceu mais de 1 h em temperatura diferente daquela da reação K7, o que também pode ter contribuído para causar seu desempenho ligeiramente pior. Por outro lado, a conversão observada durante o período de aquecimento foi muito próxima nas reações K7 e K11, levando a teores de ésteres de 3,0 % e de 3,3 %, respectivamente, mas

na reação K12 o aumento do teor de ésteres foi de 16,2 pontos percentuais, o que é justificado pela presença de MAG e DAG, que em reações paralelas levam à formação de mais ésteres.

FIGURA 4.43 – COMPARAÇÃO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO EM 1 E EM 2 ETAPAS



LEGENDA: a, b) Comparação das reações K7 e K11+K12.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para as reações em 1 (símbolos preenchidos) e em 2 etapas (símbolos vazios) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K7: T = 180 °C, RM = 50,52:1 e Cat = 2,00 %; reação K11: T = 180°C, RM = 50,71:1 e Cat = 2,03 % e reação K12: T = 180 °C, RM = 34,34:1 e Cat = 2,30 %.

Uma vez que nenhuma das estratégias utilizadas permitiu que as reações atingissem a conversão de equilíbrio na rota etílica, a rota metílica também foi testada, utilizando as condições reacionais mostradas na TABELA 4.28. Tanto para as reações de transesterificação metílica do óleo de soja catalisadas por glicerolato de zinco como para as reações sem a utilização de catalisador, os parâmetros ajustados para as rampas de aquecimento são apresentados na TABELA 4.29 e os dados experimentais e da modelagem da rampa de aquecimento são apresentados na FIGURA 4.44. Já os teores de cada espécie presente no meio reacional em função do tempo são apresentados na TABELA 4.30 e na FIGURA 4.45.

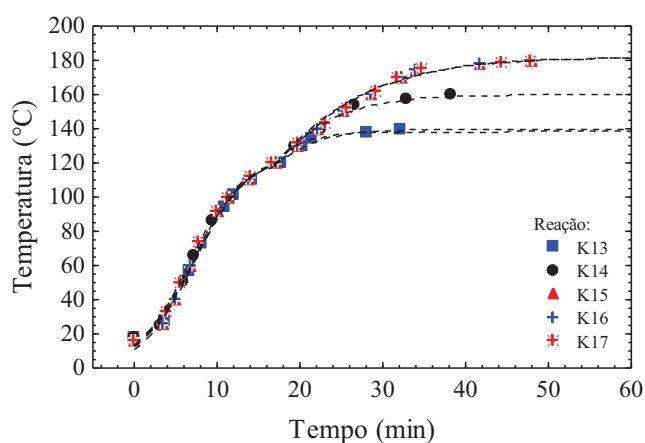
TABELA 4.28 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

Reação	T (°C)	RM	Cat (%)	Éster <sub>i</sub> (%)
K13	140	50,67	2,02	0
K14	160	49,91	2,00	0
K15	180	50,21	2,02	0
K16	140	49,25	0	0
K17	180	48,58	0	0

TABELA 4.29 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1

Parâmetro	Reação				
	K13	K14	K15	K16	K17
a <sub>1</sub>	0,0661	0,0907	0,1058	0,1003	0,0828
b <sub>1</sub>	0,0970	0,1161	0,1177	0,1112	0,1209
c <sub>1</sub>	0,3298	0,3081	0,2960	0,2990	0,3172
a <sub>2</sub>	0,2018	0,1394	0,0646	0,0336	0,2268
b <sub>2</sub>	0,2000	0,1391	0,0648	0,0340	0,2246
c <sub>2</sub>	0,1306	0,1785	0,2593	0,3144	0,1271

FIGURA 4.44 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DE ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

Os resultados obtidos na rota metílica, mais uma vez, apresentaram boa coerência com os resultados da rota etílica, em que a temperatura afetou positivamente a reação, o que pode ser verificado a partir da comparação apresentada na FIGURA 4.46. Já na FIGURA 4.47, é apresentado o efeito do glicerolato de zinco na transesterificação metílica do óleo de soja. É evidente que esse catalisador possui atividade catalítica frente a essa reação, comprovada tanto pela maior taxa inicial de reação como pelos teores finais de éster (91,9 %) e TAG (0,89 %), que são maiores do que os observados na reação sem catalisador (68,5 % de ésteres e 10,5 % de TAG). Entretanto, ao contrário da rota etílica, a rota metílica apresentou um teor de ésteres considerável após 6 h de reação na ausência de catalisador, a 180 °C e com RM  $\approx$  50:1, de modo que a contribuição da reação sem o uso de catalisador não pode ser negligenciada em eventuais modelagens cinéticas.

Para a avaliação da conversão de equilíbrio da reação de transesterificação metílica, também foram realizadas reações em duplicata utilizando hidróxido de sódio em concentração

de 0,5 %, com razão molar próxima a 50:1, a 60 °C e por 2 h. Após a remoção de metanol por evaporação e do glicerol por diferença de densidade (separação de fases), a fase leve foi analisada e forneceu os valores de (99,56±0,02) % de ésteres e (0,44±0,02) % de MAG. Assim, é possível verificar que o teor máximo de ésteres obtidos (91,9 %) ainda ficou distante daquele obtido para a reação utilizando hidróxido de sódio (99,6 %). Na reação realizada com o catalisador sólido, a taxa de reação diminui dramaticamente à medida que o produto vai sendo formado, o que pode ser reflexo da competição entre produtos e reagentes pela adsorção nos sítios ativos do catalisador.

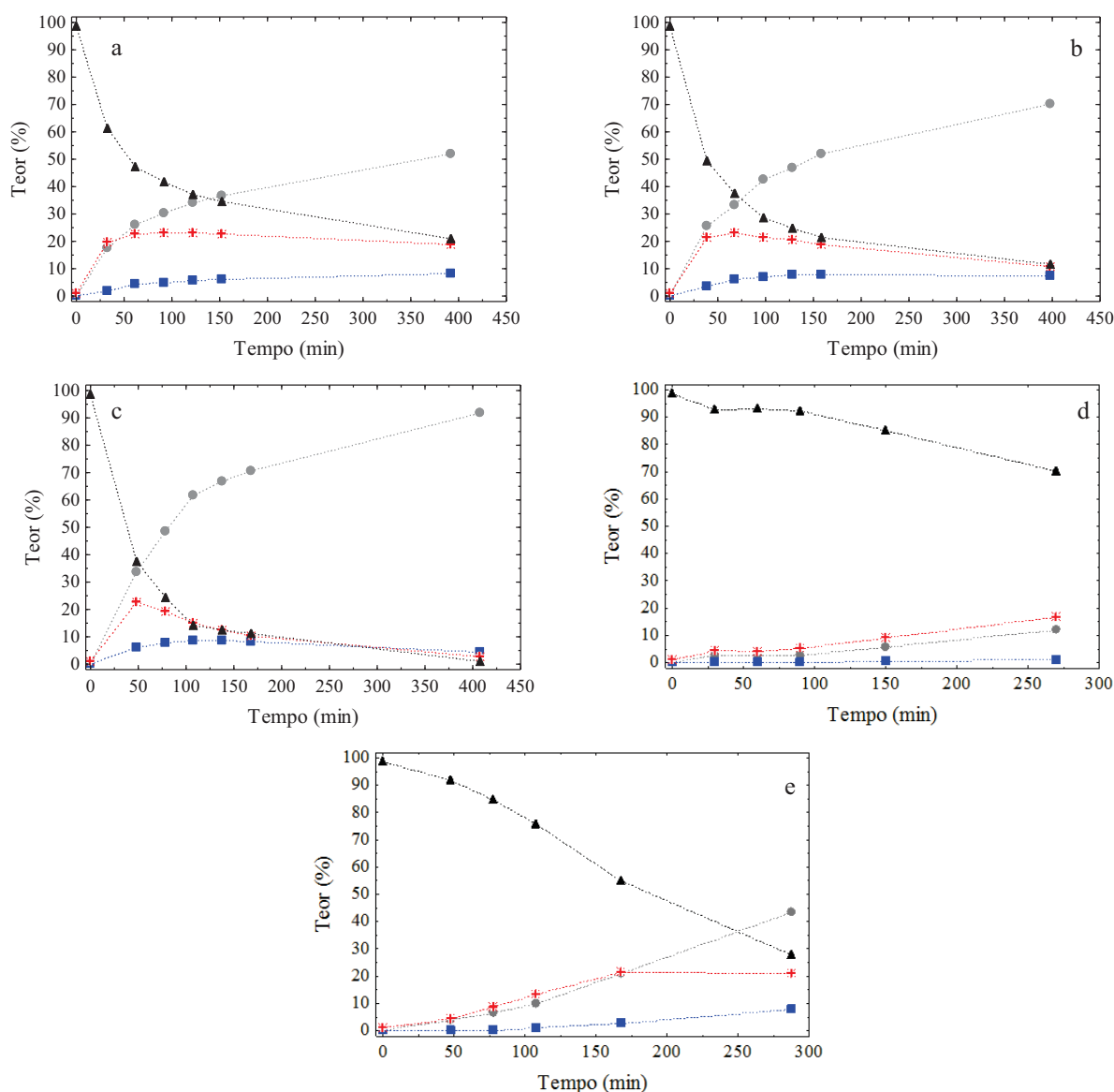
TABELA 4.30 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1

t (min)	Teor (%)				t (min)	Teor (%)			
	Éster	MAG	DAG	TAG		Éster	MAG	DAG	TAG
<i>Reação K13:</i>					<i>Reação K14:</i>				
32,1	17,4	1,9	19,5	61,2	38,2	25,6	3,7	21,3	49,5
62,1	26,0	4,2	22,5	47,3	68,2	33,4	5,9	23,1	37,6
92,1	30,4	5,0	22,9	41,7	98,2	42,8	7,1	21,5	28,6
122,1	34,2	5,6	23,0	37,2	128,2	47,0	7,6	20,5	24,8
152,1	36,6	6,0	22,8	34,5	158,2	51,8	7,9	18,8	21,4
392,1	52,1	8,2	18,9	20,9	398,2	70,2	7,5	10,9	11,5
<i>Reação K15:</i>					<i>Reação K16:</i>				
48,0	33,8	6,0	22,8	37,3	30,2	2,7	0,12	4,6	92,6
78,0	48,7	7,8	19,3	24,3	60,2	2,7	0,09	4,1	93,1
108,0	61,9	8,7	15,0	14,3	90,2	2,8	0,09	5,1	92,1
138,0	66,8	8,5	12,3	12,3	150,2	5,5	0,36	9,2	85,0
168,0	70,6	8,1	10,3	11,0	270,2	12,1	0,85	16,8	70,3
408,0	91,9	4,4	2,8	0,89	390,2	16,4	1,7	22,1	59,8
<i>Reação K17:</i>									
47,9	3,8	0,02	4,4	91,8					
77,9	6,5	0,29	8,6	84,6					
107,9	10,1	0,83	13,3	75,8					
167,9	20,8	2,9	21,2	55,1					
287,9	43,5	7,9	20,8	27,8					
407,9	68,5	9,4	11,5	10,5					

Os resultados obtidos nesta etapa permitiram verificar a atividade catalítica do glicerolato de zinco nas reações de transesterificação do óleo de soja neutro, tanto para a rota etílica quanto para a rota metílica. A temperatura também teve efeito positivo, uma vez que a 180 °C os resultados obtidos foram melhores do que aqueles obtidos a 140 °C e a 160 °C. A razão molar também possui um efeito importante, com resultados melhores obtidos com razão

molar de cerca de 50:1 do que de aproximadamente 12:1. Com relação à quantidade de catalisador, a diferença de resultados obtidos na faixa testada (2,00 % até 6,13 %) não foi suficiente para justificar a utilização de quantidades maiores de catalisador.

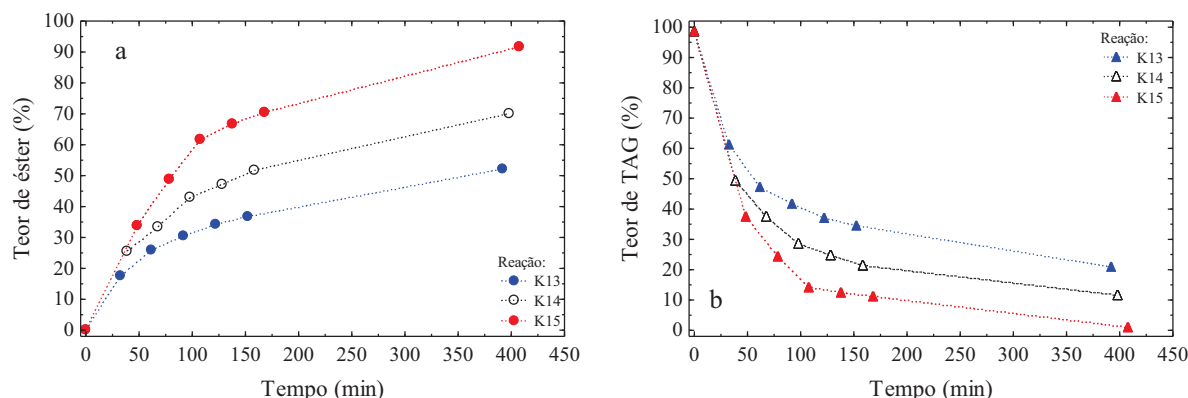
FIGURA 4.45 – EFEITO DA TEMPERATURA E DA PRESENÇA DE CATALISADOR NA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1



LEGENDA: a) Reação K13: RM = 50,67:1, Cat = 2,02 % e T = 140 °C; b) Reação K14: RM = 49,91:1, Cat = 2,00 % e T = 160 °C; c) Reação K15: RM = 50,21:1, Cat = 2,02 % e T = 180 °C; d) Reação K16: RM = 49,25:1, Cat = 0 % e T = 140 °C; e) Reação K17: RM = 48,58:1, Cat = 0 % e T = 180 °C.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de éster (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

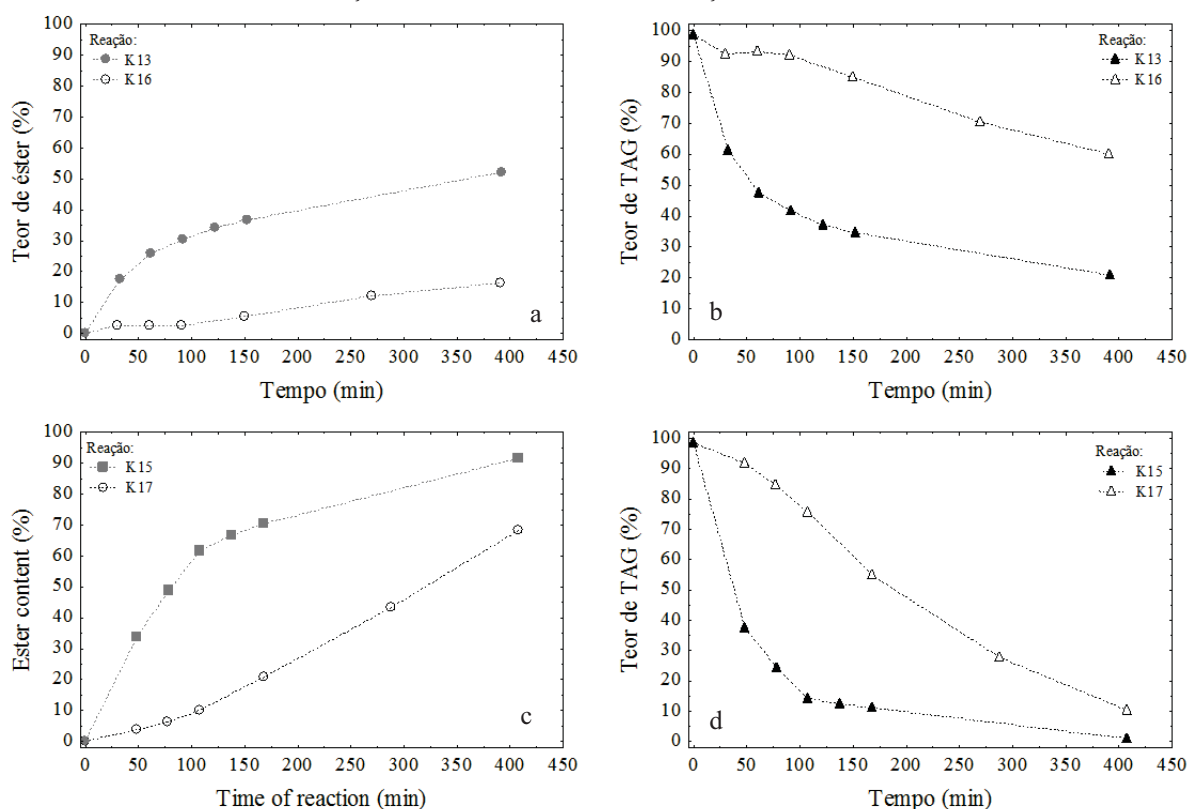
FIGURA 4.46 – COMPARAÇÃO DOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NA TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO COM RM  $\approx$  50:1 E CAT  $\approx$  2 %



LEGENDA: a, b) Comparação das reações K13, K14 e K15.

NOTA: Símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para reações a  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  (azuis),  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  (símbolos vazios) e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vermelhos) e as linhas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K13:  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; reação K14:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; e reação K15:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

FIGURA 4.47 – EFEITO DO CATALISADOR NOS TEORES DE ÉSTER E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA



LEGENDA: a, b) Comparação das reações K13 e K16; c, d) Comparação das reações K15 e K17.

NOTA: Símbolos representam teores experimentais de éster (círculos) e TAG (triângulos) para reações catalisadas por glicerolato de zinco (símbolos preenchidos) e sem catalisador (símbolos vazios) e as linhas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K13:  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,67:1 e Cat = 2,02 %; reação K15:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,21:1 e Cat = 2,02 %; reação K16:  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 49,25:1 e Cat = 0 %; e reação K17:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 48,58:1 e Cat = 0 %.

#### 4.6 PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

Até aqui, foram apresentados estudos distintos para a esterificação e para a transesterificação, em que foram utilizados, respectivamente, ácidos graxos livres e triacilgliceróis puros como reagentes. Nesta etapa, para representar o processamento de óleo ácido, foi realizado um estudo cinético das reações de esterificação de óleo de soja acidificado com diferentes ácidos graxos livres utilizando *montmorilonita* K10 como catalisador.

As condições reacionais empregadas na rota etílica são apresentadas na TABELA 4.31, incluindo algumas referentes aos ácidos graxos livres puros apresentadas anteriormente. A razão molar foi calculada relacionando a quantidade de etanol com as quantidades somadas de AGL e dos acilgliceróis (MAG, DAG e TAG), enquanto a quantidade de catalisador foi apresentada em termos de concentração (relação entre a massa de catalisador e o volume do meio reacional) e a acidez inicial indica a massa de AGL em relação a 100 g de material graxo (soma das massas de óleo de soja e de AGL). Para as reações sequenciais, o cálculo da razão molar da segunda etapa (reações C27, C29 e C31) foi realizado a partir de uma estimativa da quantidade de AGL remanescente (que considerou a conversão de equilíbrio de 91,1 % para a primeira reação, conforme os dados da TABELA 4.15) e da hipótese que o óleo de soja se manteve inerte à reação.

TABELA 4.31 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO

Reação	AGL	T (°C)	RM <sup>6</sup>	Cat (g/L)	AGL <sub>i</sub> (%)
C21	Ácido Láurico	160	6,04:1	36,01	20,3
C22	Ácido Láurico	160	6,00:1	37,22	40,8
C2 <sup>5</sup>	Ácido Láurico	160	5,78:1	35,01	100,0
V1 <sup>5</sup>	Ácido Láurico	160	5,86:1	34,59	100,0
V2 <sup>5</sup>	Ácido Láurico	160	5,78:1	34,89	100,0
C23	Ácido Oleico	160	6,28:1	40,44	18,9
C24	Ácido Oleico	160	6,06:1	41,29	41,3
C8 <sup>5</sup>	Ácido Oleico	160	6,24:1	40,62	100,0
C25	Ácido Oleico	160	6,01:1	41,10	100,0
C26	Ácido Oleico	180	6,05:1	41,32	40,0
C27	Ácido Oleico	180	15,80:1	39,96 <sup>7</sup>	-
C28	Ácido Oleico	180	5,99:1	41,04	40,0
C29	Ácido Oleico	180	15,73:1	39,60 <sup>7</sup>	-
C30	Ácido Oleico	180	5,92:1	40,84	40,1
C31	Ácido Oleico	180	15,56:1	39,41 <sup>7</sup>	-

<sup>5</sup> Reações apresentadas anteriormente; <sup>6</sup> Razões molares calculadas a partir das quantidades de ácido graxo livre e óleo de soja; <sup>7</sup> Estimados a partir do volume esperado do meio reacional ao final da 1.<sup>a</sup> reação da sequência.



Os parâmetros utilizados no ajuste das rampas de aquecimento são apresentados na TABELA 4.32 no caso das reações a 160 °C e na TABELA 4.33 para as reações a 180 °C. Os valores experimentais e calculados pelos modelos são apresentados na FIGURA 4.48. A rampa de aquecimento da reação V2, utilizada para validar o sistema de amostragens, também tem seus dados experimentais, parâmetros ajustados para a curva e a modelagem apresentados, uma vez que não haviam sido mostrados anteriormente.

TABELA 4.32 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A T = 160 °C

Parâmetro	Reação					
	C21	C22	V2	C23	C24	C25
a <sub>1</sub>	0,1446	0,0825	0,0895	0,1014	0,1010	0,0964
b <sub>1</sub>	0,1821	0,1022	0,1086	0,1246	0,1264	0,1213
c <sub>1</sub>	0,2734	0,3165	0,3014	0,3107	0,3063	0,3167
a <sub>2</sub>	0,1446	0,1521	0,1767	0,1511	0,1501	0,1474
b <sub>2</sub>	0,1429	0,1504	0,1741	0,1494	0,1490	0,1457
c <sub>2</sub>	0,1808	0,1927	0,1857	0,2020	0,1912	0,1927

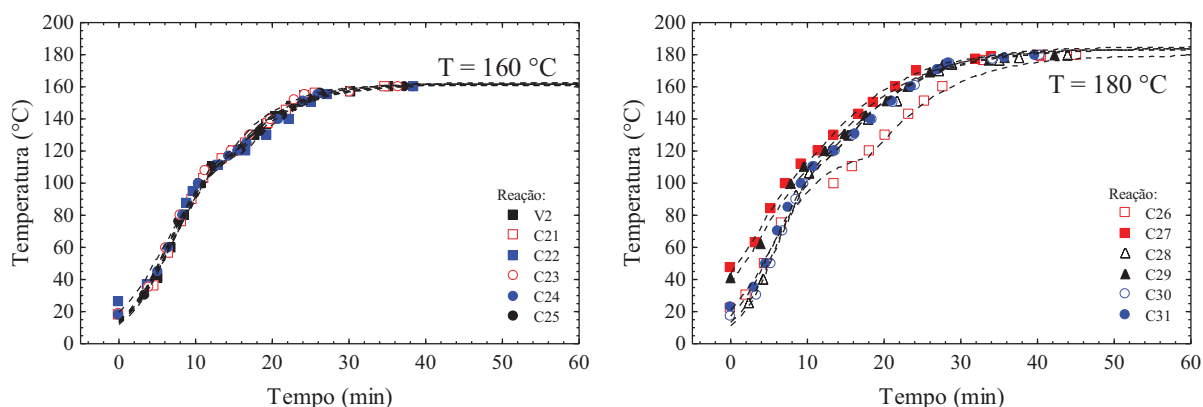
TABELA 4.33 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A T = 180 °C

Parâmetro	Reação					
	C26	C27	C28	C29	C30	C31
a <sub>1</sub>	0,1422	0,3495	0,0820	0,2900	0,0682	0,1099
b <sub>1</sub>	0,2155	0,4384	0,1122	0,3739	0,0965	0,1543
c <sub>1</sub>	0,2886	0,2144	0,3433	0,2259	0,3676	0,3229
a <sub>2</sub>	0,1406	0,3901	0,3481	0,3697	0,2724	0,2761
b <sub>2</sub>	0,1410	0,3825	0,3413	0,3618	0,2651	0,2711
c <sub>2</sub>	0,1419	0,1392	0,1304	0,1333	0,1411	0,1416

As amostras obtidas foram analisadas por titulação para determinação dos teores de AGL, fornecendo os valores apresentados na TABELA 4.34, que também são apresentados em função do tempo na FIGURA 4.49, e permitem o cálculo da conversão, conforme apresentado na seção 3.5.1. Os resultados de conversão (média e desvio padrão) em função do tempo são apresentados na TABELA 4.35. Os mesmos dados foram plotados na FIGURA 4.50, para efetuar a comparação dos resultados obtidos utilizando diferentes teores de acidez, assim como os resultados obtidos anteriormente para os AGLs puros. A esterificação de óleo ácido catalisada por *montmorilonita* K10 utilizando ácido láurico foi

capaz de diminuir os teores de acidez de 20,3 % para 1,5 % e de 40,8 % para 3,2 %, sendo que a esterificação do ácido láurico puro forneceu teores de acidez que variaram de 9,6 % a 11,1 % após 4 h de reação.

FIGURA 4.48 – RAMPAS DE AQUECIMENTO OBTIDAS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10

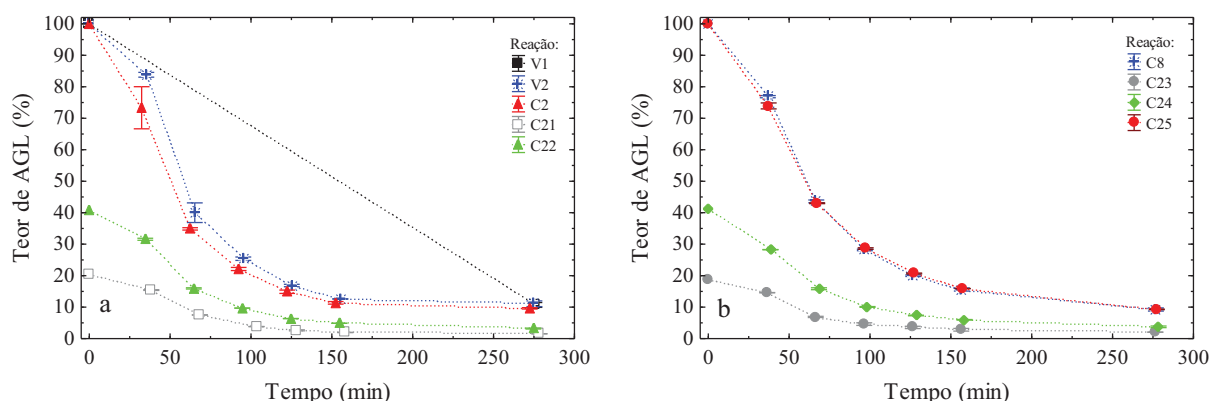


NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

TABELA 4.34 – TEORES DE ACIDEZ EXPERIMENTAIS OBTIDOS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA ACIDIFICADO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10

t (min)	AGL (%)		t (min)	AGL (%)		AGL (%)	AGL (%)		t (min)	AGL (%)		t (min)	AGL (%)	
	AGL	$\sigma$		AGL	$\sigma$		AGL	$\sigma$		AGL	$\sigma$		AGL	$\sigma$
<i>Reação C21:</i>			<i>Reação C22:</i>			<i>Reação C23:</i>			<i>Reação C24:</i>			<i>Reação C25:</i>		
0,0	20,3	0,0	0,0	40,8	0,0	0,0	18,9	0,0	0,0	41,3	0,0	0,0	100,0	0,0
38,4	15,4	0,1	34,6	31,6	0,3	36,5	14,6	0,0	38,5	28,3	0,0	37,3	73,9	0,9
68,4	7,5	0,0	64,6	16,0	0,2	66,5	6,9	0,2	68,5	15,8	0,3	67,3	43,0	0,1
103,4	3,8	0,0	94,6	9,7	0,0	96,5	4,6	0,4	98,5	10,1	0,1	97,3	28,6	0,3
128,4	2,6	0,2	124,6	6,4	0,0	126,5	3,6	0,4	128,5	7,3	0,1	127,3	20,7	0,1
158,4	1,9	0,0	154,6	4,9	0,0	156,5	2,8	0,4	158,5	6,0	0,1	157,3	15,9	0,0
278,4	1,5	0,0	274,6	3,2	0,1	276,5	2,0	0,0	278,5	3,8	0,3	277,3	9,3	0,1
<i>Reação V1:</i>			<i>Reação V2:</i>			<i>Reação C2:</i>			<i>Reação C8:</i>					
0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0			
275,8	10,7	0,8	35,3	83,8	0,8	32,4	73,3	6,7	36,8	76,9	0,3			
			65,3	40,0	3,1	62,4	34,8	0,4	66,8	43,6	0,4			
			95,3	25,4	0,5	92,4	22,1	0,5	96,8	28,2	0,2			
			125,3	16,9	0,4	122,4	14,9	0,5	126,8	20,0	0,2			
			155,3	12,6	0,0	152,4	11,4	0,4	156,8	15,6	0,5			
			275,3	11,1	0,9	272,4	9,6	0,2	276,8	9,3	0,5			

FIGURA 4.49 – COMPARAÇÃO DOS TEORES EXPERIMENTAIS DE AGL OBTIDOS PARA A ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $RM \approx 6:1$



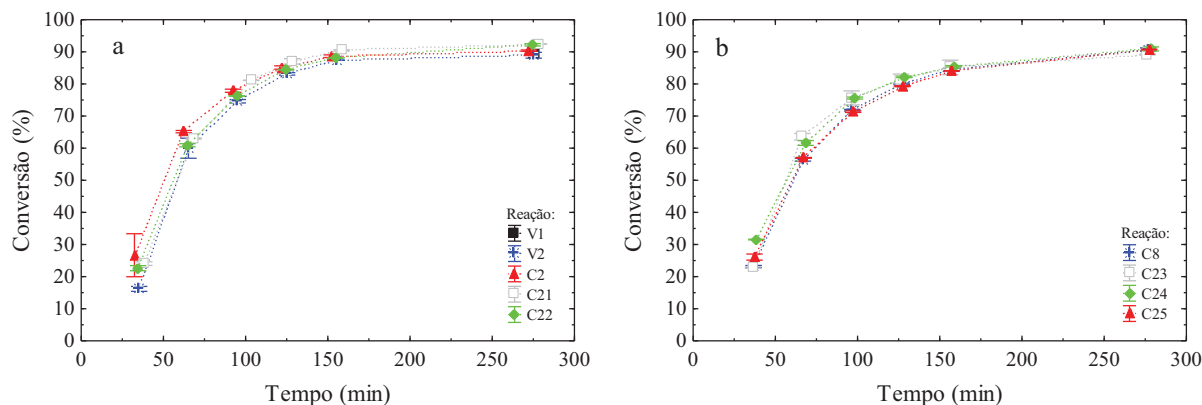
LEGENDA: a) Ácido láurico; b) Ácido oleico.

NOTA: Os símbolos representam dados experimentais para teores aproximados de 20 % de AGL (quadrados) e 40 % de AGL (losangos) e do AGL puro (100 %, outros símbolos). As linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

TABELA 4.35 – CONVERSÕES EXPERIMENTAIS DE AGL OBTIDAS NA ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 DO ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TEORES DE ACIDEZ

t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)		t (min)	X (%)	
	$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$		$\bar{X}$	$\sigma$
<i>Reação C21:</i>			<i>Reação C22:</i>			<i>Reação C23:</i>			<i>Reação C24:</i>			<i>Reação C25:</i>		
38,4	24,1	0,6	34,6	22,6	0,8	36,5	22,8	0,2	38,5	31,5	0,1	37,3	26,1	0,9
68,4	63,0	0,2	64,6	60,9	0,5	66,5	63,6	1,0	68,5	61,6	0,7	67,3	57,0	0,1
103,4	81,1	0,0	94,6	76,2	0,0	96,5	75,7	2,2	98,5	75,6	0,3	97,3	71,4	0,3
128,4	87,1	0,8	124,6	84,4	0,1	126,5	81,1	1,9	128,5	82,2	0,2	127,3	79,3	0,1
158,4	90,5	0,2	154,6	88,1	0,0	156,5	85,1	2,3	158,5	85,5	0,2	157,3	84,1	0,0
278,4	92,4	0,0	274,6	92,2	0,4	276,5	89,2	0,1	278,5	90,9	0,6	277,3	90,7	0,1

FIGURA 4.50 – CONVERSÕES DE AGL OBTIDAS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA COM DIFERENTES TEORES DE ACIDEZ CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 A  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$  E  $RM \approx 6:1$



LEGENDA: a) Ácido láurico; b) Ácido oleico.

NOTA: Os símbolos representam dados experimentais para teores aproximados de 20 % de AGL (quadrados) e 40 % de AGL (losangos) e do AGL puro (100 %, outros símbolos). As linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

Quanto ao ácido oleico, o mesmo tratamento do óleo ácido levou à diminuição da acidez de 18,9 % para 2,0 % e de 41,3 % para 3,8 %, enquanto a esterificação desse ácido graxo puro forneceu o mesmo valor nas duplicatas, de 9,3 %, após 4 h de reação. Esses resultados evidenciaram que quanto maior a quantidade de AGL presente no meio, maior a taxa de reação, para ambos os ácidos graxos testados. A formação de uma maior quantidade de água conforme a evolução da reação, em decorrência da maior disponibilidade de ácido graxo livre, pode afetar o equilíbrio da reação, explicando a razão pela qual o teor de acidez após 4 h de reação foi maior para a reação com o AGL puro (ENCINAR et al., 2011).

Apesar das diferenças nos teores de AGL obtidos, ao comparar os valores inicial e final conforme a equação (3.4), que permite o cálculo da conversão de AGLs, são verificados comportamentos muito parecidos, independente da acidez inicial do material graxo utilizado. Cabe salientar que poderiam ocorrer reações paralelas à esterificação como, por exemplo, a hidrólise dos acilgliceróis pela água formada na reação de esterificação, que poderia eventualmente levar à formação de mais ácidos graxos livres. Para o ácido láurico, após 4 h de reação, foram observadas pequenas diferenças entre os valores obtidos, sendo a conversão de 89,3 % para a reação V1, de 88,9 % para a reação V2, 90,4 % para a reação C2, 92,4 % para a reação C22 e de 92,2 % para a reação C22. Em relação ao ácido oleico, as diferenças obtidas foram ainda menores, com 90,7 % de conversão para a reação C8, 89,2 % para a reação C23, 90,9 % para a reação C24 e 90,7 % para a reação C25. Além da análise de valores pontuais, a comparação das tendências apresentada pelos dados cinéticos obtidos permite concluir que a presença do óleo de soja não possui uma influência significativa na cinética de esterificação dos ácidos graxos livres empregados, nas condições testadas.

Novamente, visando obter altas conversões e baixos teores de AGLs, a reação de esterificação de óleo de soja acidificado também foi realizada em 2 etapas de 30 min de reação, conforme procedimento descrito na seção 3.3. Os resultados obtidos para as reações sequenciais, realizadas em triplicata, são apresentados na TABELA 4.36, assim como os teores de acidez do óleo de soja neutro e do ácido oleico utilizados. Os resultados indicaram conversões maiores do que as obtidas para as reações realizadas em apenas uma etapa. Além disso, foram obtidos teores de acidez entre 1,31 % e 2,63 %, que são valores extremamente baixos, se comparados ao valor inicial de acidez, de cerca de 40 %.

TABELA 4.36 – TEORES DE AGL DE MATÉRIAS-PRIMAS E PRODUTOS GERADOS E CONVERSÕES OBTIDAS PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO ACIDIFICADO CATALISADAS POR *MONTMORILONITA* K10 A T = 180 °C

Amostra	AGL (%)		X (%)	
	$\overline{AGL}$	$\sigma$	$\bar{X}$	$\sigma$
Óleo de soja	0,13	0,02	-	-
Ácido oleico	99,89	0,34	-	-
C26 (inicial)	40,09	0,70	-	-
C27 (final)	1,31	0,07	96,73	0,17
C28 (inicial)	39,60	0,27	-	-
C29 (final)	2,63	0,40	93,35	1,01
C30 (inicial)	40,88	0,25	-	-
C31 (final)	1,90	0,05	95,36	0,13

Além da esterificação de AGLs na presença de acilgliceróis, para o entendimento do processamento de óleos ácidos também deve ser incluída a realização de reações de transesterificação na presença de ésteres, representando a segunda etapa de reação (após a primeira etapa de esterificação). A presença de ésteres no início da reação pode proporcionar o aumento da miscibilidade do óleo de soja no álcool, podendo levar a um aumento da conversão, mas por outro lado a presença de produtos poderia deslocar a reação no sentido da reação de consumo dos ésteres.

Para a realização deste estudo, foi obtida uma mistura de ésteres que foi purificada e analisada conforme o procedimento descrito na seção 3.4. Os resultados das análises são apresentados na TABELA 4.37, assim como os valores máximos e mínimos estabelecidos por norma (RANP 45/2014). Os resultados da caracterização da mistura de ésteres indicaram que o teor de acidez ficou ligeiramente acima do permitido. Entretanto, de modo geral, a mistura padrão possui um bom teor de ésteres e sua caracterização quanto aos teores das espécies presentes permite que essa mistura seja utilizada para as reações de transesterificação com adição de ésteres, para simular o processo proposto em que a reação de esterificação do óleo acidificado é realizada em uma etapa anterior à reação de transesterificação.

TABELA 4.37 – COMPOSIÇÃO DA MISTURA DE ÉSTERES

Característica	MAG	DAG	TAG	AGL	Éster
Teor (%)	0,60	0,05	0,01	0,28	99,05
Limites (%) <sup>8</sup>	0,70 (máx.)	0,20 (máx.)	0,20 (máx.)	0,25 (máx.)	96,5 (mín.)

<sup>8</sup> Valores estabelecidos na RANP 45/2014.

Após isso, foram realizadas as reações cujas condições operacionais são apresentadas na TABELA 4.38. A razão molar é apresentada como o número de mols de álcool em relação à soma do número de mols de MAG, DAG e TAG presentes no óleo de soja, a quantidade de catalisador se refere à massa de catalisador utilizada para cada 100 g de óleo de soja e a quantidade de ésteres é apresentada como a massa de ésteres para cada 100 g da mistura de óleo de soja com os próprios ésteres. Os parâmetros obtidos para as rampas de aquecimento dessas reações são apresentados na TABELA 4.39, enquanto a comparação entre os dados experimentais e a modelagem é apresentada na FIGURA 4.51. Os resultados dos teores de MAG, DAG, TAG e ésteres em relação ao tempo obtidos nas reações são apresentados na TABELA 4.40 e na FIGURA 4.52.

TABELA 4.38 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

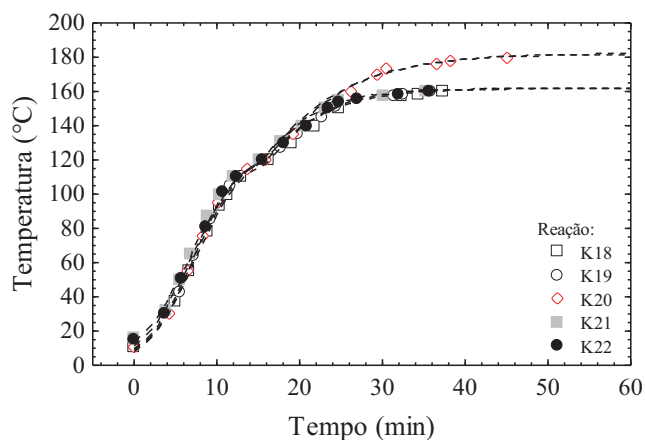
Reação	T (°C)	RM	Cat (%)	Éster <sub>i</sub> (%)
K18	160	12,12	2,19	17,0
K19	160	12,04	2,50	28,7
K20	180	12,15	0	28,1
K21	160	50,95	2,16	20,3
K22	160	50,38	2,33	40,2

TABELA 4.39 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

Parâmetro	Reação				
	K18	K19	K20	K21	K22
a <sub>1</sub>	0,0603	0,0658	0,0477	0,0815	0,0778
b <sub>1</sub>	0,0776	0,0835	0,0693	0,1026	0,0983
c <sub>1</sub>	0,3445	0,3415	0,3734	0,3357	0,3328
a <sub>2</sub>	0,1066	0,1770	0,1928	0,1407	0,1411
b <sub>2</sub>	0,1054	0,1752	0,1909	0,1394	0,1395
c <sub>2</sub>	0,2009	0,1773	0,1454	0,1996	0,1952

A comparação do efeito da adição de ésteres no consumo de TAG e na formação de ésteres é apresentada na FIGURA 4.53, permitindo verificar que a tendência do comportamento das reações não é afetada significativamente. Aparentemente, a presença de ésteres não desloca o equilíbrio e sua influência na reação pode estar mais relacionada com a diluição dos reagentes. Em (e) e (f) da FIGURA 4.53, as reações apresentadas (K4 e K20) foram realizadas a temperaturas diferentes, mas o comportamento verificado foi muito próximo ao das outras reações com adição de ésteres.

FIGURA 4.51 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



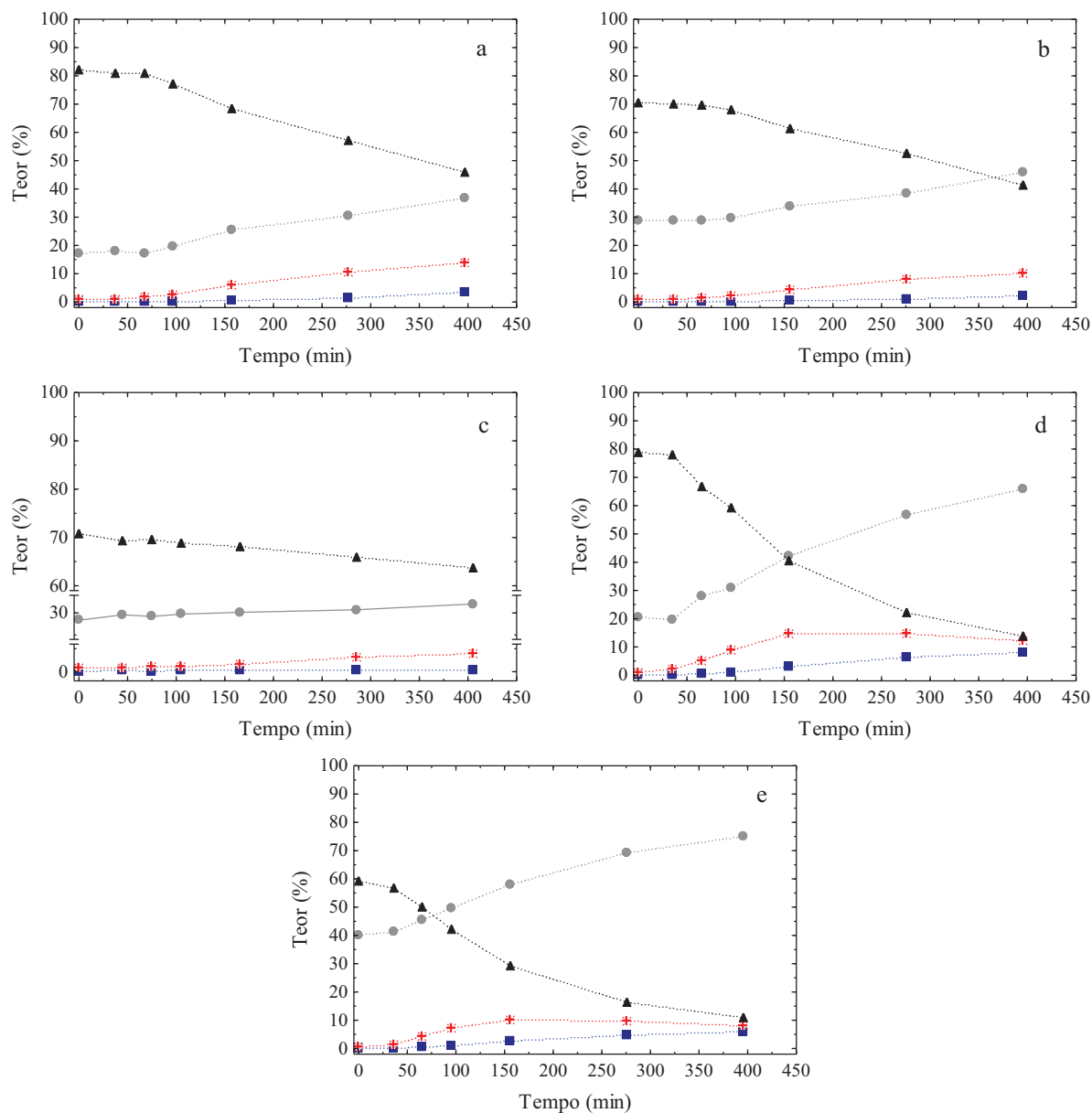
NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

TABELA 4.40 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR PARA AS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM ADIÇÃO DE ÉSTERES CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO

t (min)	Éster	Teor (%)			t (min)	Éster	Teor (%)		
		MAG	DAG	TAG			MAG	DAG	TAG
<i>Reação K18:</i>					<i>Reação K19:</i>				
37,23	17,9	0,14	1,1	80,9	35,77	28,8	0,15	0,82	70,2
67,23	17,3	0,13	1,9	80,7	65,77	28,8	0,15	1,5	69,6
97,23	19,8	0,23	2,6	77,3	95,77	29,7	0,19	2,3	67,9
157,23	25,5	0,48	5,8	68,2	155,77	34,0	0,42	4,2	61,4
277,23	30,7	1,5	10,5	57,3	275,77	38,3	1,1	8,1	52,5
397,23	36,9	3,5	13,9	45,7	395,77	45,9	2,3	10,3	41,5
<i>Reação K20:</i>					<i>Reação K21:</i>				
45,10	29,6	0,20	0,91	69,3	35,2	19,5	0,22	2,1	78,1
75,10	29,2	0,19	0,98	69,6	65,2	28,0	0,43	5,0	66,6
105,10	29,7	0,20	1,2	68,9	95,2	30,8	1,0	9,0	59,2
165,10	30,1	0,21	1,6	68,0	155,2	42,0	3,1	14,6	40,3
285,10	30,7	0,24	3,0	66,0	275,2	56,8	6,5	14,7	22,0
405,10	32,0	0,34	4,0	63,7	395,2	65,7	8,1	12,1	14,0
<i>Reação K22:</i>									
35,5	41,5	0,31	1,4	56,8					
65,5	45,5	0,52	4,1	49,9					
95,5	49,8	0,98	7,2	42,0					
155,5	57,8	2,6	10,2	29,4					
275,5	69,1	4,8	9,8	16,3					
395,5	75,2	5,8	8,2	10,8					



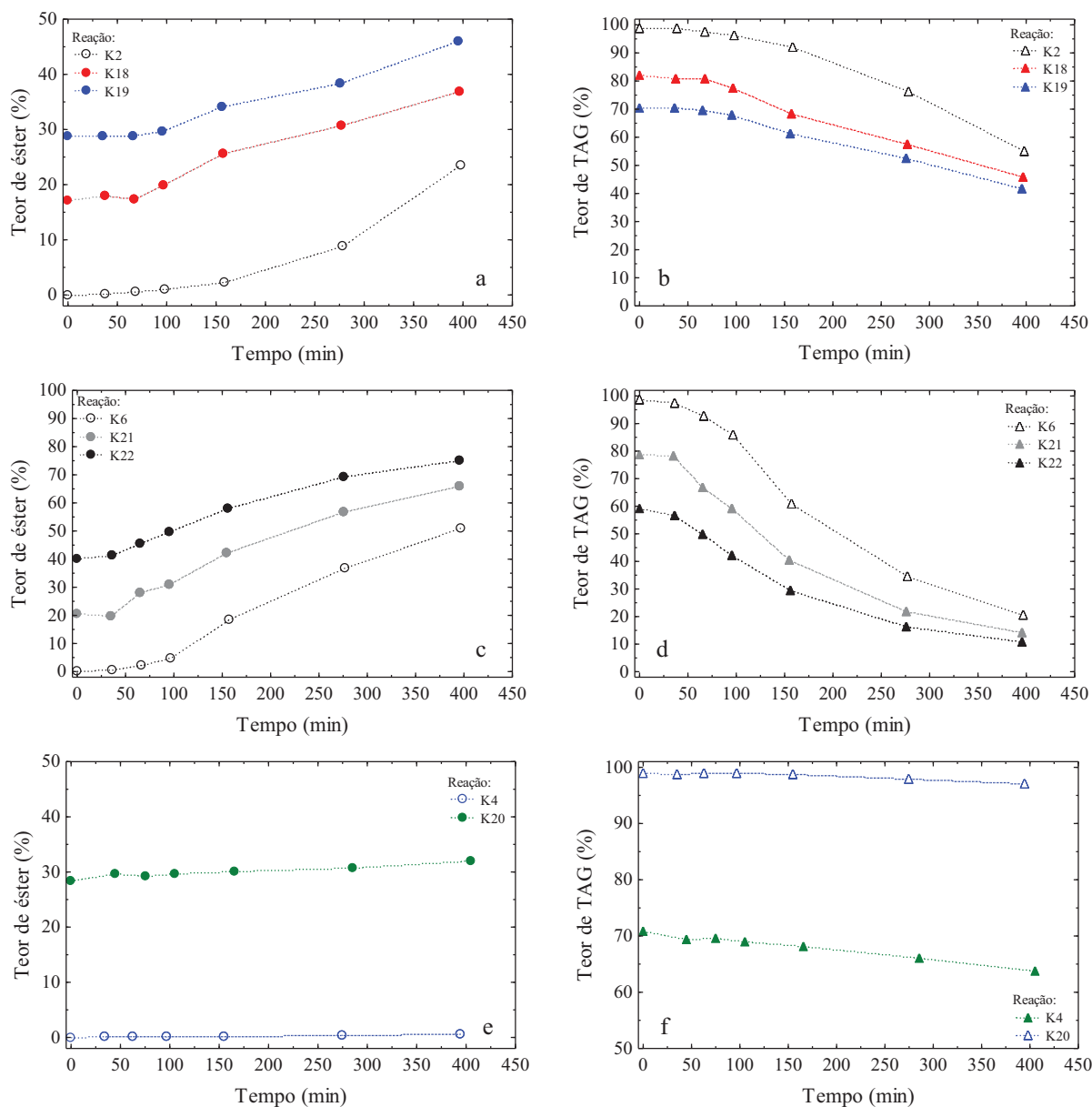
FIGURA 4.52 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ÉSTERES NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



LEGENDA: a) Reação K18: RM = 12,12:1, Cat = 2,19 %, T = 160 °C e éster<sub>i</sub> = 17,0 %; b) Reação K19: RM = 12,04:1, Cat = 2,50 %, T = 160 °C e éster<sub>i</sub> = 28,7 %; c) Reação K20: RM = 12,15:1, Cat = 0 %, T = 180 °C e éster<sub>i</sub> = 28,1 %; d) Reação K21: RM = 50,95:1, Cat = 2,16 %, T = 160 °C e éster<sub>i</sub> = 20,3 %; e) Reação K22: RM = 50,38:1, Cat = 2,33 %, T = 160 °C e éster<sub>i</sub> = 40,2 %.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de ésteres (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização.

FIGURA 4.53 – EFEITO DA ADIÇÃO DE ÉSTERES NOS TEORES DE ÉSTERES E TAG OBTIDOS NAS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA DE ÓLEO DE SOJA CATALISADAS POR GLICEROLATO DE ZINCO



LEGENDA:

a, b) Comparação das reações K2, K18 e K19; c, d) Comparação das reações K6, K21 e K22; e, f) Comparação das reações K4 e K20.

NOTA:

Os símbolos representam teores experimentais de ésteres (círculos) e TAG (triângulos) de reações sem adição de ésteres (símbolos vazios), com adição de 17,1 % de ésteres (vermelhos), 28,7 % (azuis), 20,3 % (cinzas), 40,2 % (pretos) e 28,1 % (verdes) e linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K2:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 11,99:1$ ,  $Cat = 2,02\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 0\text{ }\%$ , reação K4:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 12,34:1$ ,  $Cat = 0\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 0\text{ }\%$ , reação K6:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 50,16:1$ ,  $Cat = 2,00\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 0\text{ }\%$ , reação K18:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 12,12:1$ ,  $Cat = 2,19\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 17,0\text{ }\%$ , reação K19:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 12,04:1$ ,  $Cat = 2,50\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 28,7\text{ }\%$ , reação K20:  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 12,15:1$ ,  $Cat = 0\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 28,1\text{ }\%$ , reação K21:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 50,95:1$ ,  $Cat = 2,16\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 20,3\text{ }\%$  e reação K22:  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $RM = 50,38:1$ ,  $Cat = 2,33\text{ }\%$  e  $\text{éster}_i = 40,2\text{ }\%$ .

Finalmente, foram realizadas reações de esterificação e de transesterificação metílicas para representar o processamento de uma mistura contendo óleo de soja e ácido láurico a partir da rota metílica. O ácido láurico foi escolhido por não estar presente em quantidade significativa na matriz oleosa escolhida, o que poderia auxiliar no monitoramento das reações, e as proporções utilizadas foram de aproximadamente 60 % de óleo de soja e 40 % de ácido láurico, em massa. O procedimento utilizado é aquele descrito na seção 3.3, os tempos de reação foram fixados em 1 h para a esterificação e 2 h para a transesterificação e as demais condições reacionais são mostradas na TABELA 4.41. As razões molares e as quantidades de catalisador, AGL e ésteres iniciais foram calculadas conforme já citado anteriormente para as reações de esterificação e transesterificação de óleo acidificado. Os parâmetros ajustados para as rampas de aquecimento são apresentados na TABELA 4.42 e os dados experimentais e aqueles ajustados pelo modelo são apresentados na FIGURA 4.54.

TABELA 4.41 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

Reação	T (°C)	RM	Cat (%)	AGL <sub>i</sub> (%)	Éster <sub>i</sub> (%)
C32	160	5,95:1	6,63	40,7	0
K23	180	53,72:1	2,20	2,8 <sup>9</sup>	42,9 <sup>9</sup>
C33	160	5,96:1	6,65	40,8	0
K24	180	49,86:1	2,02	3,4 <sup>9</sup>	38,1 <sup>9</sup>

<sup>9</sup> Valores iniciais da 2.<sup>a</sup> reação da sequência foram considerados iguais aos valores após 1 h de reação.

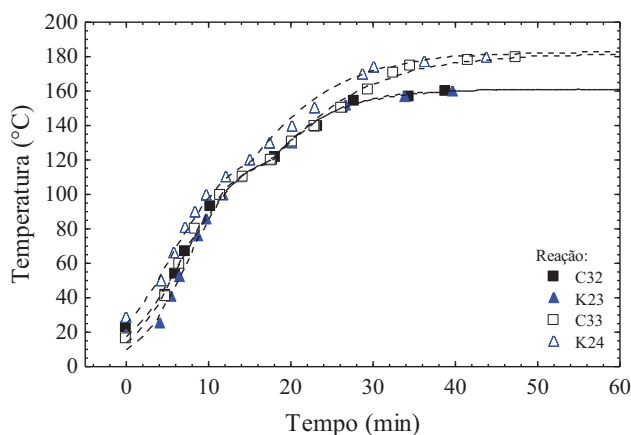
TABELA 4.42 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA AS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

Parâmetro	Reação			
	C32	K23	C33	K24
a <sub>1</sub>	0,1260	0,0877	0,0667	0,1701
b <sub>1</sub>	0,1585	0,1292	0,0860	0,2374
c <sub>1</sub>	0,2666	0,3091	0,3257	0,2592
a <sub>2</sub>	0,1153	0,1899	0,1266	0,2204
b <sub>2</sub>	0,1144	0,1883	0,1258	0,2170
c <sub>2</sub>	0,1828	0,1308	0,1784	0,1427

As análises de CG para as amostras obtidas nesse estudo são apresentadas na TABELA 4.43 e na FIGURA 4.55 e demonstraram que a estratégia utilizada é capaz de processar materiais com elevada acidez e fornecer altos teores de ésteres metílicos com

tempos de reação razoáveis. No caso relatado neste trabalho, a matéria-prima era composta por 40 % de ácido graxo livre, em massa, e o produto final obtido continha 96,7 % e 96,4 % de ésteres. Os resultados apresentados também permitem concluir que o procedimento utilizado para a lavagem não é capaz de remover os acilgliceróis, pois estes possuem baixa miscibilidade na água.

FIGURA 4.54 – RAMPAS DE AQUECIMENTO DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

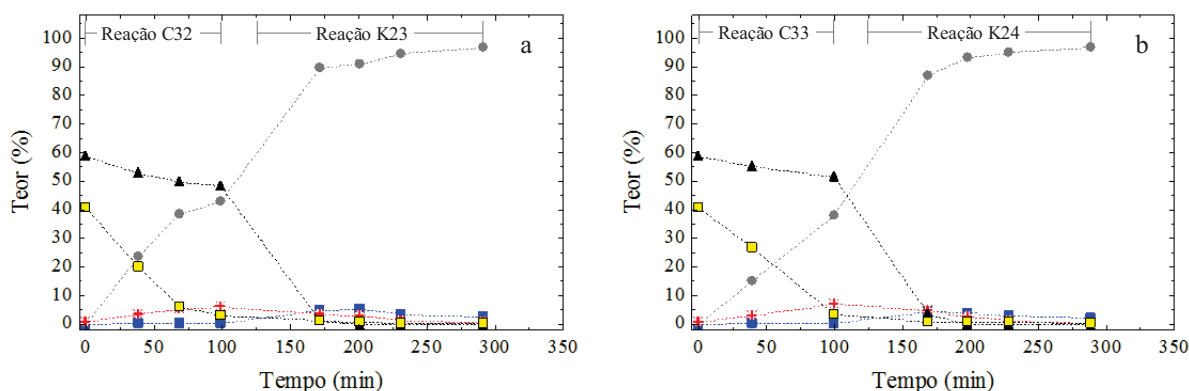


NOTA: Símbolos representam dados experimentais para a esterificação catalisada por *montmorilonita* K10 (quadrados) e para a transesterificação catalisada por glicerolato de zinco (triângulos) e linhas representam o modelo.

TABELA 4.43 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR DAS REAÇÕES SEQUENCIAIS DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

Teor (%)						Teor (%)					
t (min)	Éster	MAG	DAG	TAG	AGL	t (min)	Éster	MAG	DAG	TAG	AGL
<i>Reação C32:</i>						<i>Reação K23:</i>					
38,8	23,5	0,10	3,6	52,8	20,0	171,2	89,8	4,7	3,5	0,99	1,1
68,8	38,6	0,21	5,4	49,5	6,2	201,2	91,2	5,2	2,8	0,00	0,85
98,8	42,9	0,28	6,0	48,1	2,8	231,2	94,7	3,5	1,4	0,00	0,42
						291,2	96,7	2,4	0,53	0,00	0,35
						FINAL	96,7	2,4	0,49	0,00	0,37
<i>Reação C33:</i>						<i>Reação K24:</i>					
39,7	15,0	0,06	3,2	55,1	26,6	168,5	86,8	4,5	4,8	3,4	0,55
99,7	38,1	0,31	6,9	51,3	3,4	198,5	93,2	3,9	2,3	0,00	0,54
						228,5	95,2	3,1	1,2	0,00	0,50
						288,5	97,0	2,2	0,42	0,00	0,42
						FINAL	96,4	2,7	0,57	0,00	0,37

FIGURA 4.55 – COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DA REAÇÃO SEQUENCIAL DE ESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR *MONTMORILONITA* K10 E DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALISADA POR GLICEROLATO DE ZINCO PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO

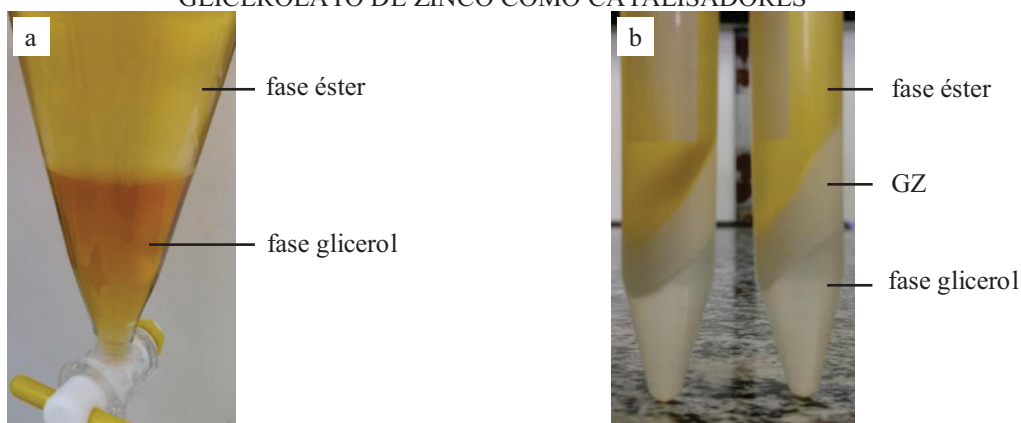


LEGENDA: a) Reação sequencial C32+K23; b) Reação sequencial C33+K24.

NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de ésteres (círculos), MAG (quadrados azuis), DAG (asteriscos), TAG (triângulos) e AGL (quadrados amarelos) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação C32: RM 5,95:1, Cat = 6,63 % e T = 160 °C; reação K23: RM = 53,72:1, Cat = 2,20 % e T = 180 °C; reação C33: RM 5,96:1, Cat = 6,65 % e T = 160 °C; e reação K24: RM = 49,86:1, Cat = 2,02 % e T = 180 °C.

Além disso, cabe ressaltar que o glicerol formado possui um aspecto transparente, ao contrário do glicerol obtido pela rota catalisada por hidróxido de sódio, conforme a comparação apresentada na FIGURA 4.56. Como o foco deste trabalho é avaliar a viabilidade técnica da obtenção de um produto com alto teor de ésteres a partir do processamento de materiais com acidez elevada, não foi realizada a caracterização da fase glicerol. Entretanto, para determinar a viabilidade econômica dessa unidade de produção de biodiesel, a pureza da glicerina obtida também deve ser levada em consideração, uma vez que se trata de um coproduto que pode ser utilizado nas indústrias farmacêutica e de cosméticos.

FIGURA 4.56 – COMPARAÇÃO VISUAL DA GLICERINA OBTIDA APÓS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO UTILIZANDO HIDRÓXIDO DE SÓDIO E GLICEROLATO DE ZINCO COMO CATALISADORES



LEGENDA: a) catalisador: hidróxido de sódio; (b) catalisador: glicerolato de zinco.

Em um estudo preliminar com outro tipo de catalisador sólido ainda em fase de desenvolvimento (cuja caracterização não foi realizada neste estudo), o molibdato de zircônio foi utilizado em reações de transesterificação conforme as condições apresentadas na TABELA 4.44, em que a razão molar é expressa como a relação entre as quantidades (mol) de metanol e de acilgliceróis, enquanto a quantidade de catalisador é apresentada como a massa do sal para cada 100 g de acilgliceróis.

Os parâmetros das equações da rampa de aquecimento são apresentados na TABELA 4.45 e a FIGURA 4.57 apresenta os dados experimentais e os dados obtidos a partir do modelo da rampa de aquecimento. A composição da amostra, analisada por CG, é apresentada na TABELA 4.46 e na FIGURA 4.58 é apresentada a comparação dos resultados obtidos com aqueles da reação K16, que utilizou condições reacionais (T e RM) muito próximas, mas foi realizada na ausência de catalisador.

TABELA 4.44 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO

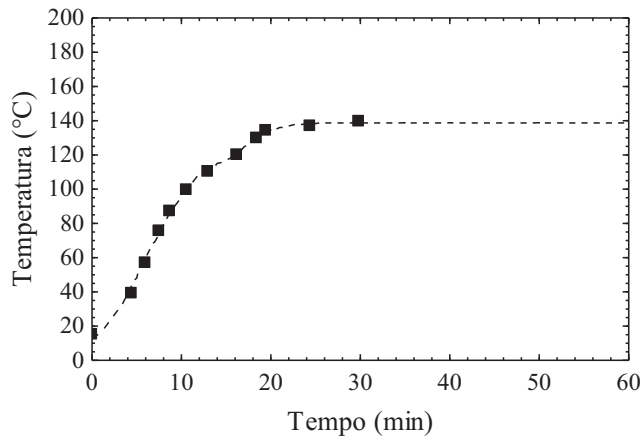
Reação	T (°C)	RM	Cat (%)	Éster <sub>i</sub> (%)
K25	140	48,71	1,89	0

TABELA 4.45 – PARÂMETROS DAS EQUAÇÕES DAS RAMPAS DE AQUECIMENTO PARA A REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO

Parâmetro	Reação K25
a <sub>1</sub>	0,0993
b <sub>1</sub>	0,1130
c <sub>1</sub>	0,3468
a <sub>2</sub>	0,0057
b <sub>2</sub>	0,0058
c <sub>2</sub>	0,4311

Os resultados obtidos indicaram que o molibdato de zircônio apresenta atividade catalítica em relação às reações de transesterificação. Utilizando razão molar de aproximadamente 50:1 e a 140 °C, os teores de ésteres obtidos após o período de aquecimento do reator foram de 2,7 % no caso da reação que não utilizou catalisador e de 4,6 % na reação utilizando molibdato de zircônio, enquanto após 6 h de reação os teores nessas reações foram de 16,4 % e 41,7 %, respectivamente.

FIGURA 4.57 – RAMPA DE AQUECIMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO.

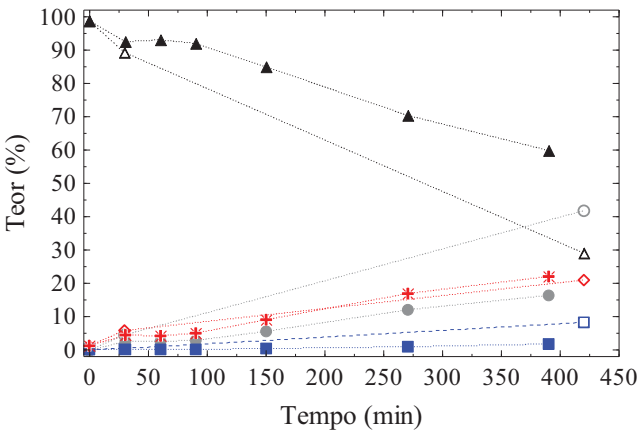


NOTA: Símbolos representam dados experimentais e linhas tracejadas representam o modelo.

TABELA 4.46 – COMPOSIÇÃO DA FASE NÃO POLAR DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA CATALISADA POR MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO

t (min)	Teor (%)			
	Éster	MAG	DAG	TAG
<i>Reação K25:</i>				
29,9	4,6	0,3	5,7	89,3
389,9	41,7	8,3	20,9	29,2

FIGURA 4.58 – EFEITO DO MOLIBDATO DE ZIRCÔNIO NA COMPOSIÇÃO OBTIDA NA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO METÍLICA DO ÓLEO DE SOJA COM RM  $\approx$  50:1 E T = 140 °C



NOTA: Os símbolos representam teores experimentais de ésteres (círculos), MAG (quadrados), DAG (asteriscos) e TAG (triângulos) para reações sem catalisador (símbolos preenchidos) e catalisadas por molibdato de zircônio (símbolos vazios) e as linhas pontilhadas conectam os dados experimentais para facilitar a visualização. Reação K16: sem catalisador; e reação K25: molibdato de zircônio (Cat = 1,89 %).

A comparação dos teores de TAG também evidencia a atividade catalítica desse sólido, uma vez que após o aquecimento do reator, a reação sem catalisador apresentou um



teor de 92,6 % dessa espécie, enquanto a reação utilizando molibdato de zircônio apresentou um teor de 89,3 % e após 6 h os teores foram de 59,8 % e 29,2 %, respectivamente. A comparação das atividades catalíticas do molibdato de zircônio e do glicerolato de zinco não pode ser feita diretamente a partir dos resultados obtidos, sendo necessária a realização de estudos investigando o número de sítios catalíticos em cada sólido.

Os resultados obtidos nesse trabalho permitem realizar uma reflexão. O pré-tratamento da matéria-prima é recorrente em processos industriais que empregam a catálise alcalina, principalmente quando esta é rica em ácidos graxos livres. O índice de acidez de gorduras e óleos deve ser reduzido a valores usualmente menores do que 1 mg KOH/g (o que corresponde a 0,5 % de AGL em massa). Caso o material possua mais do que 5 % de AGLs, a adição do catalisador leva à formação de sabão e o meio reacional pode gelificar completamente, tornando sua recuperação dispendiosa e eventualmente levando ao descarte do lote inteiro. Desta maneira, a desacidificação da matéria-prima pode ser feita através da neutralização dos ácidos graxos livres com a fase rica em glicerol que também contém o catalisador, proveniente de uma reação anterior de transesterificação, ou através da remoção dos ácidos graxos livres por destilação (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005). A terceira opção seria realizar a esterificação, gerando também mais ésteres, que foi a estratégia utilizada neste trabalho.

O processamento do óleo ácido através da esterificação utilizando *montmorilonita* K10 como catalisador fornece um material com acidez mais baixa, que poderia até mesmo ser enviado para a transesterificação convencional catalisada por hidróxidos ou alcóxidos metálicos. Entretanto, uma das premissas que nortearam este trabalho é a utilização de catalisadores sólidos, de modo a facilitar os processos de separação do produto formado e também diminuir a quantidade de efluente líquido gerado nas etapas de lavagem do biodiesel.

Desta maneira, a etapa de transesterificação proposta neste trabalho deve ocorrer na presença de glicerolato de zinco. Os resultados obtidos para as cinéticas de 6 h, apesar de demonstrarem a atividade catalítica desse catalisador na reação de transesterificação de óleo de soja utilizando etanol, também indicaram que o processo pode não ser viável em escala industrial, uma vez que a reação ocorre lentamente. Desta maneira, para que o processamento de óleo ácido se torne atrativo em escala industrial, duas estratégias poderiam ser empregadas, uma com a substituição do catalisador e a outra com a substituição do álcool.

Como a busca por catalisadores sólidos ideais pode ser bastante árdua, outras condições operacionais podem ser alteradas para fornecer altos teores de ésteres. Nesse sentido, também pode ser interessante a substituição do etanol por metanol. Como o uso de

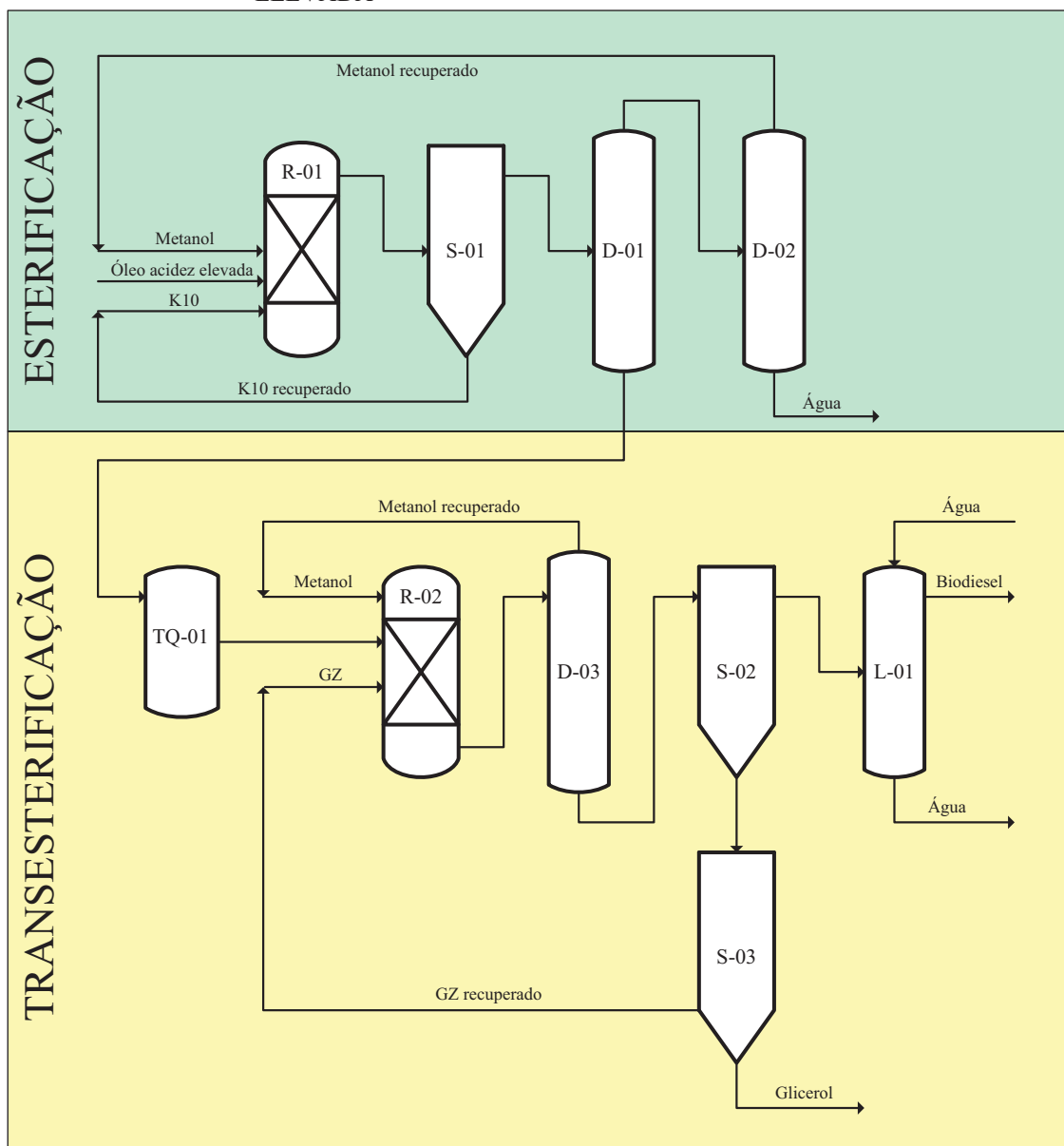
etanol como combustível está amplamente difundido, sua utilização como matéria-prima para a obtenção do biodiesel deve gerar mais concorrência, tornando-o mais caro. O metanol, por outro lado, não é comercializado, principalmente devido aos perigos inerentes ao seu manuseio, fazendo com que, de certa forma, a fabricação de biodiesel metílico viabilize a utilização do metanol como combustível. Além disso, o metanol utilizado poderia ser sintetizado a partir do glicerol formado na reação de transesterificação, resolvendo inclusive um problema da indústria de biodiesel que é ocasionado pelas altas quantidades geradas desse coproduto (HAIDER et al., 2015).

A rota metílica apresenta outras vantagens operacionais e por isso é empregada quase exclusivamente na produção de biodiesel em larga escala. Como o éster metílico não possui uma grande afinidade com o glicerol, a tendência é que ocorra a separação de fases mais facilmente e com maior pureza, facilitando os processos de separação e purificação. Outra vantagem é que o metanol não forma azeótropo com a água e desta maneira a destilação também é mais simples, facilitando sua purificação (MITTELBACH; REMSCHMIDT, 2005). Assim, ao final desta etapa, um fluxograma para processamento de óleo com acidez elevada pode ser proposto, conforme é apresentado na FIGURA 4.59.

O processo, como mencionado anteriormente, é dividido em duas etapas, a primeira com foco na reação de esterificação e a segunda na reação de transesterificação. Cada tipo de reação possui peculiaridades no que diz respeito às matérias-primas graxas, ao catalisador e às condições reacionais (temperatura, pressão, densidade e viscosidade, entre outros). Com isso, a configuração do reator e as operações de separação também são distintas.

Em resumo, a etapa de esterificação é realizada em um reator contínuo (R-01) para o processamento de óleo com acidez elevada utilizando metanol e *montmorilonita* K10 como catalisador. Após a reação, a mistura é enviada a um separador (S-01), para recuperação do catalisador e sua reutilização no processo. A fase mais leve é enviada a uma coluna de destilação (D-01), para separação dos componentes mais voláteis (metanol e a água formada na reação), que são enviados a outra coluna de destilação (D-02) para retificação do metanol, que é recuperado no topo e pode ser reaproveitado na reação, enquanto a água é retirada no fundo desta coluna. Os componentes menos voláteis são retirados no fundo da coluna de destilação D-01 e são enviados a um tanque pulmão (TQ-01). A partir desse tanque pulmão, que proporciona um maior controle sobre a matéria-prima que será enviada ao reator, ocorre o processo de transesterificação.

FIGURA 4.59 – FLUXOGRAMA PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO COM ACIDEZ ELEVADA



O reator desse processo (R-02) recebe também o metanol e o glicerolato de zinco, caso seja optado pela utilização desse catalisador não suportado. Caso o catalisador seja suportado, o reator deve possuir um leito fixo formado pelas esferas de sílica contendo o glicerolato de zinco. Após a reação, a mistura é enviada a uma coluna de destilação (D-03) para remoção do metanol no topo e sua reutilização no reator de transesterificação. Os componentes menos voláteis, retirados no fundo da coluna D-03 são enviados a um separador por decantação (S-02). A fase pesada contendo glicerol e o catalisador é, então, encaminhada a outro separador por decantação (S-03) para recuperação do glicerolato de zinco e sua reutilização na reação, enquanto o glicerol, mais pesado, é retirado no fundo. No caso da

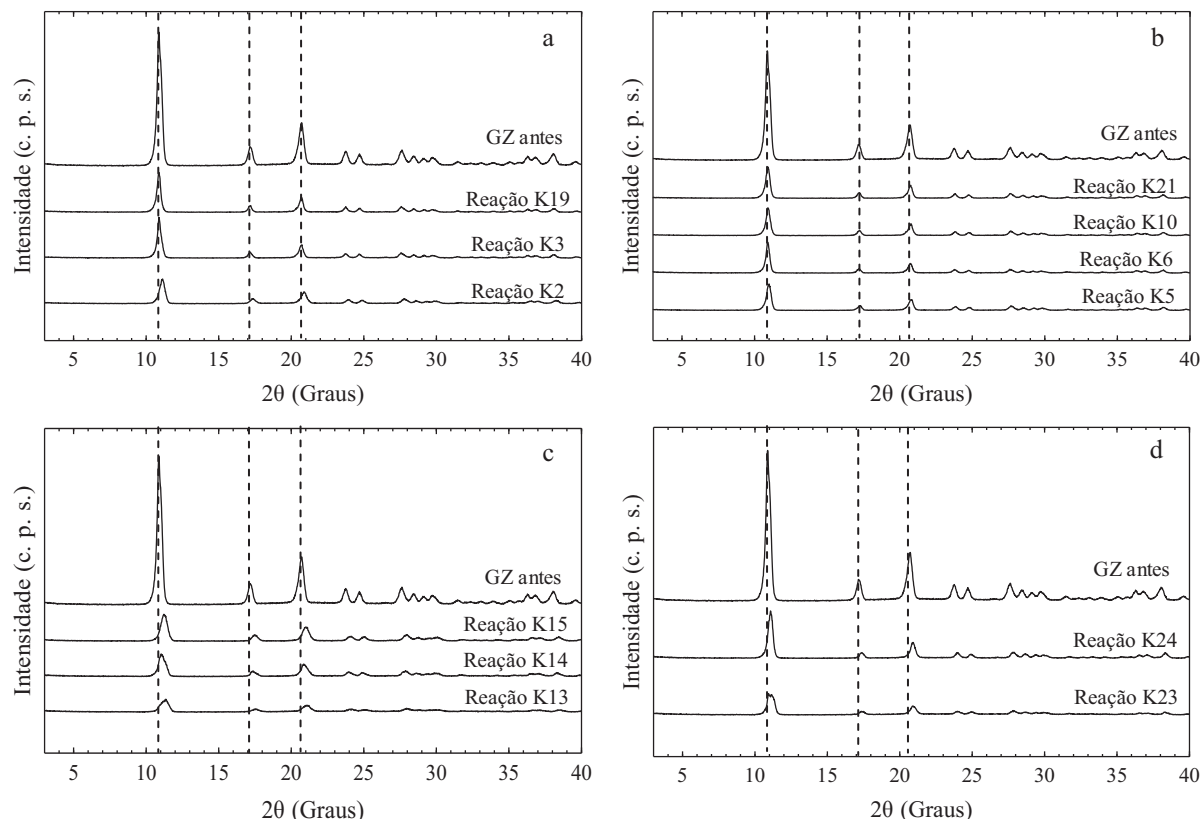
utilização de glicerolato de zinco suportado, não há necessidade da utilização do separador S-03, uma vez que o catalisador não sai do reator. A fase leve que emerge do separador S-02 é enviada a uma lavadora (L-01) que utiliza água para remoção de traços de glicerol e de catalisador remanescentes. A mistura de ésteres, mais leve, deve ser retirada da lavadora já em condições de ser considerado como biodiesel, enquanto a água, mais densa, é retirada no fundo da lavadora L-01.

Esse fluxograma simplificado proposto deve ser o ponto de partida para o desenvolvimento do processo em escala ampliada para utilização de matérias-primas graxas com acidez elevada na indústria do biodiesel. Ainda é necessária a realização de uma simulação computacional do processo como um todo, para projetar os reatores, os outros equipamentos relacionados à purificação e os acessórios (válvulas e bombas). Além disso, essa simulação deve fornecer uma estimativa a respeito da quantidade de energia necessária para a realização das reações e, assim, possíveis integrações energéticas podem ser avaliadas. Com isso, após a comprovação da viabilidade técnica para o processamento de óleos ácidos e a partir dos resultados obtidos, do fluxograma proposto e da simulação computacional, também será possível determinar a viabilidade econômica do processo em questão (que não foi o foco deste trabalho e, portanto, não foi avaliada neste momento).

#### 4.7 CARACTERIZAÇÃO DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS AS REAÇÕES

Após a recuperação do catalisador utilizado na rota etílica das reações de transesterificação, seguindo os procedimentos descritos na seção 3.3 para separação do catalisador e na seção 3.1.2 para a purificação do catalisador, os sólidos foram analisados por DRX para determinar sua integridade. Os resultados das análises do glicerolato de zinco antes e após as reações de transesterificação são apresentados na FIGURA 4.60, em (a) e em (b) para reações da rota etílica com RM aproximadas de 12:1 e 50:1, respectivamente, em (c) para reações da rota metílica e em (d) para as reações da rota metílica realizadas para o processamento de óleo com acidez elevada. Através dos difratogramas de raios X apresentados, pode ser verificado que em todos os casos analisados não ocorreram alterações no perfil do material e também não foram identificados picos referentes ao óxido de zinco, confirmando a estabilidade do catalisador. Para a reação sequencial, havia a possibilidade de formação de carboxilato de zinco, uma vez que havia presença de AGL, mas esse composto também não foi identificado nos sólidos.

FIGURA 4.60 – COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X OBTIDOS PARA O GLICEROLATO DE ZINCO ANTES E APÓS REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO



LEGENDA: a) Reações de transesterificação etílica com RM = 12:1; b) Reações de transesterificação etílica com RM = 50:1; c) Reações de transesterificação metílica; d) reações de transesterificação metílica de processamento do óleo ácido.

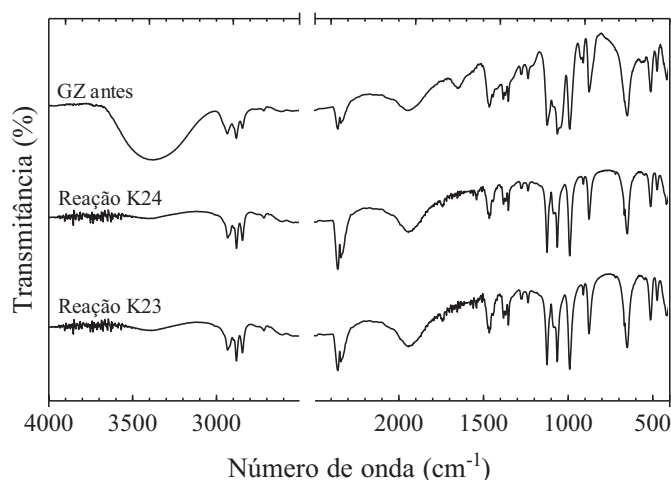
NOTA: Análises de DRX do glicerolato de zinco antes das reações e recuperado após as reações K2 ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 11,99:1 e Cat = 2,02 %); K3 ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 12,29:1 e Cat = 2,02 %); K19 ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 12,04:1, Cat = 2,50 % e ester<sub>i</sub> = 28,7 %); K5 ( $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,00:1 e Cat = 2,00 %); K6 ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50,16:1 e Cat = 2,00 %); K10 ( $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 51,11:1 e Cat = 6,13 %); K21 ( $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ , RM = 50:1, Cat 2 % e ester<sub>i</sub> = 20,32 %); K13 (RM = 50,67:1, Cat = 2,02 % e  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); K14 (RM = 49,91:1, Cat = 2,00 % e  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); K15 (RM = 50,21:1, Cat = 2,02 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); K23 (RM = 53,72:1, Cat = 2,20 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); e K24 (RM = 49,86:1, Cat = 2,02 % e  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

O catalisador utilizado na reação sequencial de esterificação e transesterificação metílicas também foi submetido a análises de FTIR e TGA/DTG. As análises de FTIR, cujos espectros são apresentados na FIGURA 4.61, indicaram boa concordância entre o glicerolato de zinco antes e após as reações, confirmando que não houve alterações significativas no catalisador. Apesar disso, nos sólidos recuperados ocorreu a presença de ruídos entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  e  $4000\text{ cm}^{-1}$  e houve evidências da presença de água no glicerolato de zinco antes das reações, através da banda larga entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento O-H.

Na FIGURA 4.62, por sua vez, são apresentadas as análises térmicas realizadas. A análise do catalisador recuperado após a reação K23 é apresentada em (a), indicando perda de

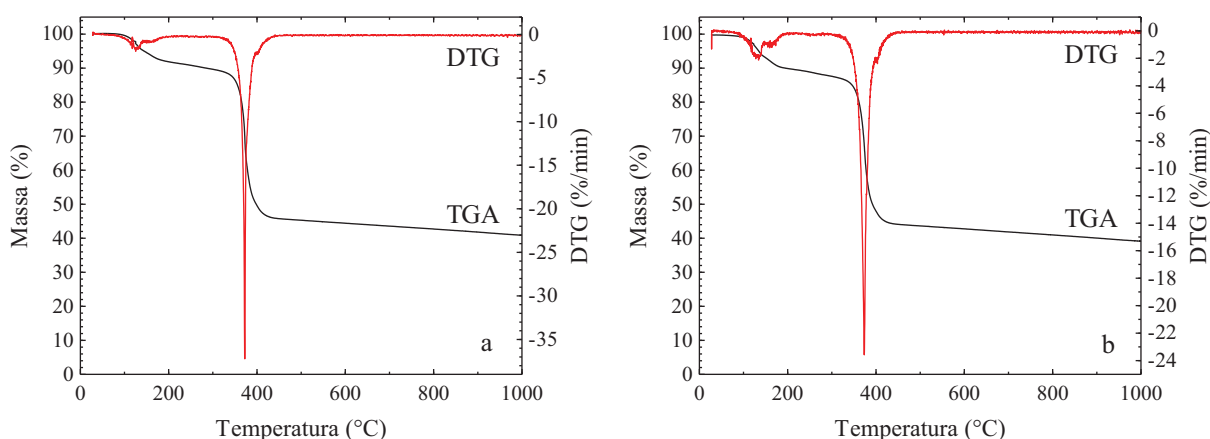
umidade com início a aproximadamente 105 °C e com picos da derivada 1.<sup>a</sup> em 125 °C e em 165 °C até 92,1 %, representando um teor de umidade de 7,9 %. A segunda perda de massa significativa, referente à oxidação do glicerolato de zinco a óxido de zinco, tem início a aproximadamente 360 °C e possui o pico da derivada a uma temperatura em torno de 370 °C, com perda de massa até 45,8 % do valor inicial, indicando que o teor final de óxido de zinco foi de cerca de 49,7 %.

FIGURA 4.61 – ESPECTROS DE FTIR DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS SUA UTILIZAÇÃO NAS REAÇÕES SEQUENCIAIS PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO



NOTA: Análises de FTIR do glicerolato de zinco antes e após as reações K23 (RM = 53,72:1, Cat = 2,20 % e T = 180 °C) e K24 (RM = 49,86:1, Cat = 2,02 % e T = 180 °C).

FIGURA 4.62 – CURVAS DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA/DTG) DO GLICEROLATO DE ZINCO APÓS SUA UTILIZAÇÃO NAS REAÇÕES SEQUENCIAIS PARA PROCESSAMENTO DE ÓLEO ACIDIFICADO



LEGENDA: a) GZ após reação K23; b) GZ após reação K24.

Por sua vez, os resultados das análises térmicas dos sólidos recuperados após a reação K24 são apresentados em (b) na FIGURA 4.62, em que são identificados basicamente os mesmos eventos térmicos da amostra utilizada na reação K23 e que também apresentam

coerência com as análises do glicerolato de zinco antes das reações. O primeiro evento térmico possui temperatura de *onset* a 105 °C e apresenta picos de derivada em 125 °C e em 135 °C, até cerca de 90,0 % da massa inicial, indicando que o teor de voláteis estava próximo a 10,0 %. O evento térmico de oxidação inicia a 360 °C e possui pico de derivada a 375 °C com perda de massa até 44,2 % da massa inicial, o que, em base seca, corresponde a um valor final de óxido de zinco na amostra de 49,1 %.

Os teores finais de óxido de zinco obtidos nas análises do glicerolato de zinco após as reações (49,7 % e 49,1 %) estão próximos ao valor obtido antes das reações, de 50,3 %, indicando que não ocorreram alterações substanciais na composição do sólido. Essas análises foram necessárias para verificar a integridade do catalisador após ser submetido às condições utilizadas nas reações, pois caso a temperatura na manta de aquecimento fosse muito alta, poderia ocorrer a formação de óxido de zinco. Também havia a possibilidade da formação de carboxilato de zinco, uma vez que no meio reacional havia uma quantidade, ainda que pequena, de ácido graxo livre remanescente da reação de esterificação realizada previamente. Entretanto, conforme Reinoso et al. (2014), a formação de glicerol durante a evolução da reação faz com que o carboxilato metálico volte para a forma de glicerolato metálico. Uma vez que nenhuma das possibilidades foi verificada, o catalisador pode ser considerado bastante estável e, com isso, pode ser utilizado sem receio nas condições operacionais propostas nesse trabalho.



## 5 CONCLUSÃO

No decorrer deste trabalho, foram realizados estudos sistemáticos de reações de esterificação de ácidos graxos livres e reações de transesterificação do óleo de soja, seguido de reações de esterificação de AGLs na presença de óleo de soja e de transesterificação do óleo de soja na presença de ésteres, além de reações metílicas sequenciais de esterificação e transesterificação com a mistura de ácido graxo livre e óleo de soja. Merece destaque o fato de que foram utilizados catalisadores sólidos nessas reações, que conferem vantagens operacionais ao processo como um todo, uma vez que podem ser reutilizados e que facilitam os processos de purificação do produto final obtido, gerando menos efluentes líquidos. Com isto, foi possível construir as bases para o entendimento de reações relacionadas ao processamento de óleo ácido e suas peculiaridades.

Os resultados obtidos para a esterificação etílica dos ácidos láurico (C12:0), esteárico (C18:0) e oleico (C18:1) e para a esterificação metílica dos ácidos láurico e esteárico demonstraram boa consistência, com a obtenção de resultados similares. Além disso, os parâmetros cinéticos para a rota etílica foram ajustados utilizando os resultados obtidos para os três AGLs e indicaram a possibilidade de que um processo para operar com matrizes graxas mais complexas poderia ser projetado com base nas informações fornecidas pelos AGLs puros.

As simulações realizadas contribuíram para que haja um melhor entendimento desse tipo de reação, indicando a influência que os parâmetros testados possuem na conversão. Todo esse conhecimento pode servir como base para o desenvolvimento de uma simulação computacional mais robusta envolvendo o projeto de reatores para o processamento de óleos ácidos. Isso também se deve ao fato de que o processamento de óleo ácido utilizando a *montmorilonita* K10 indicou que há similaridade entre as cinéticas obtidas para os AGLs puros e para matérias-primas com diferentes proporções de ácidos graxos livres e óleo de soja.

Este trabalho também relatou mais evidências de que as reações de esterificação são autocatalíticas (com o AGL agindo como catalisador), o que implica também na necessidade de avaliar a razão molar ótima desse tipo de reação, uma vez que a utilização de quantidades maiores de álcool podem tornar as cinéticas de reação mais lentas, conforme é observado a partir da comparação dos resultados obtidos quando foram utilizadas razões molares de 6:1 e de 12:1. A possibilidade de usar a *montmorilonita* K10 como catalisador no processamento de materiais graxos com baixa qualidade, ou seja, com alta acidez, elimina a necessidade de

etapas de pré-tratamento da matéria-prima graxa, pode reduzir significativamente o custo de produção e traz a possibilidade de utilizar este catalisador em escala industrial.

Quanto à reação de transesterificação, o catalisador utilizado foi o glicerolato de zinco que foi sintetizado nas formas não suportada e suportada em esferas de sílica. Ambos foram obtidos satisfatoriamente, conforme demonstrado pelas análises de DRX, FTIR, MEV e TGA/DTG. O material suportado foi obtido conforme um protocolo de impregnação desenvolvido neste trabalho e que permitiu que a distribuição de glicerolato de zinco fosse aproximadamente homogênea ao longo da seção transversal das esferas de sílica. Esses resultados permitem o embasamento da utilização do catalisador suportado em reações de transesterificação para verificar sua eficácia operacional.

Os resultados obtidos para as reações de transesterificação etílica e metílica apresentaram coerência entre si quanto à influência da temperatura nas reações e também confirmaram a maior reatividade do metanol nessas reações, principalmente nas reações em que não foi utilizado catalisador. A razão molar possuiu um efeito muito importante para ambos os álcoois, com destaque para as reações utilizando metanol, que atingiram altos teores de ésteres formados. A combinação de um excesso considerável de metanol com temperaturas suficientes levou à formação de ésteres e ao consumo de TAG em uma extensão que não podem ser negligenciados, mesmo na ausência de catalisador. Além disso, a adição de ésteres à matéria-prima não pareceu ter uma influência significativa na reação, uma vez que não melhorou nem tampouco piorou a formação de ésteres e o consumo de TAG, atuando apenas no sentido de diluir a concentração dos reagentes.

A rota metílica demonstrou ser mais vantajosa devido à maior reatividade do metanol, considerando principalmente a produção de biodiesel em escala industrial. O processamento de óleo com acidez elevada a partir desta rota e utilizando a estratégia empregada neste trabalho foi capaz de fornecer teores satisfatórios de ésteres após a reação de esterificação com *montmorilonita* K10, seguida pela purificação da mistura obtida e então pela reação de transesterificação do glicerolato de zinco. A partir dos resultados expostos, este trabalho pretende deixar como legado uma estratégia de reação capaz de processar óleos com acidez elevada e, dessa maneira, ampliar a gama de matérias-primas capazes de serem utilizadas para a produção de biodiesel.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para complementar os estudos realizados neste trabalho, são listadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Montagem do sistema reacional apresentado na FIGURA 4.23;
- Realização de testes nesse sistema com o glicerolato de zinco suportado;
- Verificação da integridade do catalisador suportado após essas reações;
- Caracterização completa do éster e do glicerol obtidos após o processamento de óleos com acidez elevada;
- Estudo de mecanismos da impregnação do acetato de zinco nos suportes de sílica, elucidando a forma de interação entre as espécies impregnadas e o suporte;
- Caracterização completa do molibdato de zircônio e estudos detalhados da cinética de reação utilizando esse sólido;
- Avaliação dos custos do processo a partir de um estudo da viabilidade econômica utilizando o fluxograma apresentado na FIGURA 4.59, simulações computacionais e balanços de massa e de energia;
- Estudos sobre a lixiviação dos catalisadores, sua desativação e formas de disposição após sua completa desativação.

## REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA DE PROTEÇÃO AMBIENTAL (EPA, *U. S. Environmental Protection Agency*). **Learn about Volkswagen Violations**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/vw/learn-about-volkswagen-violations>>. Acesso em: 19/05/2018
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Boletim Mensal do Biodiesel Novembro de 2015**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=78671>>. Acesso em: 26/12/2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 45, DE 25/08/2014**. Disponível em: <[nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id\\$id=RANP%2045%20-%202014](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll?f=id$id=RANP%2045%20-%202014)>. Acesso em: 04/03/2015.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **RESOLUÇÃO ANP Nº 30, DE 23/06/2016**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/?dw=81898>>. Acesso em: 05/03/2018.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS – ANP. **Percentual obrigatório de biodiesel passa para 10%**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/noticias/4333-percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10>. Acesso em 20/05/2018.
- ALENEZI, R.; LEEKE, G. A.; WINTERBOTTOM, J. M.; SANTOS, R. C. D.; KHAN, A. R. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 1055-1059, 2010.
- ARANSIOLA, E. F.; OJUMU, T. V.; OYEKOLA, O. O.; MADZIMBAMUTO, T. F.; IKHU-OMOREGBE, D. I. O. A review of current technology for biodiesel production: State of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.
- ARNOTT, R. J. Particle sizes of clay minerals by small-angle X-Ray scattering. **The American Mineralogist**, v. 50, p. 1563-1575, 1965.
- ATADASHI, I. M.; AROUA, M. K.; AZIZ, A. A. High quality biodiesel and its diesel engine application: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1999-2008, 2010.

AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of layered materials**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004.

BAILEY, S. W. Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clay minerals. **American Mineralogist**, v. 65, p. 1-7, 1980.

BERENDS, H. M.; HOMBURG, T.; KUNZ, T.; KURZ, I. K10 montmorillonite supported manganese catalysts for the oxidation of water to dioxygen. **Applied Clay Sciences**, v. 53, p. 174-180, 2011.

BOOCOCK, D. G. B.; KONAR, S. K.; LEUNG, A.; LY, L. D. Fuels and chemicals from sewage sludge - 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge. **Fuel**, v. 71, p. 1283-1289, 1992.

BRUNSCHWIG, C.; MOUSSAVOU, W.; BLIN, J. Use of bioethanol for biodiesel production. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 38, p. 283-301, 2012.

CANAKCI, M.; VAN GERPEN, J. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Transactions of the ASAE**, v. 44, n. 6, p. 1429-1436, 2001.

CENTI, G.; PERATHONER, S. Catalysis by layered materials: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 107, p. 3-15, 2008.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 146-152, 2007.

CORDEIRO, C. S. **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação (m)etílica**. 189 f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

CORDEIRO, C. S.; ARIZAGA, G. G. C.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catalysis Communications**, v. 9, p. 2140-2143, 2008.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; MARANGONI, R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. LDHs Instability in Esterification Reactions and their Conversion to Catalytically Active Layered Carboxylates. **Catalysis Letters**, v. 142, n. 6, p. 763-770, 2012.

DANTAS, J.; LEAL, E.; MAPOSSA, A. B.; CORNEJO, D. R.; COSTA, A. C. F. M. Magnetic nanocatalysts of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> doped with Cu and performance evaluation in transesterification reaction for biodiesel production. **Fuel**, v. 191, p. 463-471, 2017.

DAWODU, F. A.; AYODELE, O.; XIN, J.; ZHANG, S.; YAN, D. Effective conversion of non-edible oil with high free fatty acid into biodiesel by sulphonated carbon catalyst. **Applied Energy**, v. 114, p. 819-826, 2014.

DELANNOY, L.; EL HASSAN, N.; MUSI, A.; TO, N. N. L.; KRAFFT, J. M.; LOUIS, C. Preparation of supported gold nanoparticles by a modified incipient wetness impregnation method. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22471-22478, 2006.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel - A realistic fuel alternative for diesel engines**. London: Springer-Verlag London Limited, 2008.

DHAKSHINAMOORTHY, A.; KANAGARAJ, K.; PITCHUMANI, K. Zn<sup>2+</sup>-K10-clay (clayzic) as an efficient water-tolerant, solid acid catalyst for the synthesis of benzimidazoles and quinoxalines at room temperature. **Tetrahedron Letters**, v. 52, p. 69-73, 2011.

DIAS, J. M.; ALVIM-FERRAZ, C. M.; ALMEIDA, M. F.; DIAZ, J. D. M.; POLO, M. S.; UTRILLA, J. R. Selection of heterogeneous catalysts for biodiesel production from animal fat. **Fuel**, v. 94, p. 418-425, 2012.

DIASAKOU, M.; LOULOUDI, A.; PAPAYANNAKOS, N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean. **Fuel**, v. 77, n. 12, p. 1297-1302, 1998.

DONG, H.; FELDMANN, C. Porous ZnO platelets via controlled thermal decomposition of zinc glycerolate. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 513, p. 125-129, 2012.

ELEY, D. D.; RIDEAL E. K. Parahydrogen Conversion on Tungsten. **Nature**, v. 146, p. 401-402, 1940.

ENCINAR, J. M.; SANCHEZ, N.; MARTINEZ, G.; GARCIA, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10907-10914, 2011.

FADHIL, A. B.; AZIZ, A. M.; AL-TAMER, M. H. Biodiesel production from *Silybum marianum* L. seed oil with high FFA content using sulfonated carbon catalyst for esterification and base catalyst for transesterification. **Energy Conversion and Management**, v. 108, p. 255-265, 2016.

FIRESTONE, D. (Editor). **AOCS official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign: AOCS Press, 2002.

GEBREMARIAM, S. N.; MARCHETTI, J. M. Economics of biodiesel production: Review. **Energy Conversion and Management**, v. 168, p. 74-84, 2018.

GLYCERINE PRODUCERS ASSOCIATION. **Physical properties of glycerine and its solutions**. 1963. Disponível em:  
<[https://www.aciscience.org/docs/Physical\\_properties\\_of\\_glycerine\\_and\\_its\\_solutions.pdf](https://www.aciscience.org/docs/Physical_properties_of_glycerine_and_its_solutions.pdf)>. Acesso em: 22/06/2018.

GUPTA, R. B.; DEMIRBAS, A. **Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants**. New York: Cambridge University Press, 2010.

HAAS, M. J. Improving the economics of biodiesel production through the use of low value lipids as feedstocks: vegetable oil soapstock. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1087-1096, 2005.

HAAS, M. J.; MCALOON, A. J.; YEE, W. C.; FOGLIA, T. A. A process model to estimate biodiesel production costs. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 671-678, 2006.

HAIDER, M. H.; DUMMER, N. F.; KNIGHT, D. W.; JENKINS, R. L.; HOWARD, M.; MOULIJN, J.; TAYLOR, S. H.; HUTCHINGS, G. J. Efficient green methanol synthesis from glycerol. **Nature Chemistry**, v. 7, p. 1028-1032, 2015.

HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L. LDH-catalyzed esterification of lauric acid with glycerol in solvent-free system. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 242-248, 2014.

HANCZYK, M. M.; FUJIKAWA, S. M.; SZOSTAK, J. W. Experimental Models of Primitive Cellular Compartments: Encapsulation, Growth, and Division. **Science**, v. 302, p. 618-622, 2003.

HINSHELWOOD, C. N.; BURK, R. E. The thermal decomposition of ammonia upon various surfaces. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 127, p. 1105-1117, 1925.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). **Key World Energy Statistics**. Paris: OECD/IEA, 2016.



ISTADI, I.; ANGGORO, D. D.; BUCHORI, L.; RAHMAWATI, A.; INTANINGRUM, D. Active acid catalyst of sulphated zinc oxide for transesterification of soybean oil with methanol to biodiesel. **Procedia Environmental Sciences**, v. 23, p. 385-393, 2015.

JAFFE, S. Vulnerable links in the lithium-ion battery supply chain. **Joule**, v. 1, p. 220-228, 2017.

JINDAPON, W.; JAIYEN, S.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Seashell-derived mixed compounds of Ca, Zn and Al as active and stable catalysts for the transesterification of palm oil with methanol to biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 122, p. 535-543, 2016.

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; ZATTA, L.; WYPYCH, F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, v. 193, p. 265-274, 2017.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHL, J. **The Biodiesel Handbook**. Champaign, Illinois, EUA: AOCS Press, 2005.

KNOTHE, G.; VON GERPEN, J.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual de biodiesel**. São Paulo: Editora Blücher, 2006.

KOIZUMI, T. Biofuels and food security. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 52, p. 829-841, 2015.

KONWAR, L. J.; DAS, R.; THAKUR, A. J.; SALMINEN, E.; MAKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J. P.; DEKA, D. Biodiesel production from acid oils using sulfonated carbon catalyst derived from oil-cake waste. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 388-389, p. 167-176, 2014.

KOUZU, M.; YAMANAKA, S. -Y.; HIDAKA, J. -S; TSUNOMORI, M. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 355, p. 94-99, 2009.

KWON, E. E.; KIM, S.; JEON, Y. J.; YI, H. Biodiesel production from sewage sludge: new paradigm for mining energy from municipal hazardous material. **Environmental Science & Technology**, v. 46, p. 1022-1028, 2012.

KWONG, T. L.; YUNG, K. F. One-step production of biodiesel through simultaneous esterification and transesterification from highly acidic unrefined feedstock over efficient and recyclable ZnO nanostar catalyst. **Renewable Energy**, v. 90, p. 450-457, 2016.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.

LAU, P. C.; KWONG, T. L.; YUNG, K. F. Effective heterogeneous transition metal glycerolates catalysts for one-step biodiesel production from low grade non-refined Jatropha oil and crude aqueous bioethanol. **Scientific Reports**, v. 6, p. 23822-23831, 2016.

LEE, J.; KITCHAEV, D. A.; KWON, D. H.; LEE, C. W.; PAPP, J. K.; LIU, Y. S.; LUN, Z.; CLEMENT, R. J.; SHI, T.; MCCLOSKEY, B. D.; GUO, J.; BALASUBRAMANIAN, M.; CEDER, G. Reversible Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>4+</sup> double redox in lithium-excess cathode materials. **Nature**, v. 556, p. 185-190, 2018.

LEÓN-REINA, L.; CABEZA, A.; RIUS, J.; MAIRELES-TORRES, P.; ALBA-RUBIO, A. C.; GRANADOS, M. L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 300, p. 30-36, 2013.

LIPPINCOTT, E. R.; VALKENBURG, A. V.; WEIR, C. E.; BUNTING, E. N. Studies on Polymorphs of Silicon Dioxide and Germanium Dioxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards**, v. 61, n. 1, p. 61-70, 1958

LISBOA, F. S. **Lauratos de Metais como Catalisadores para a Esterificação (m)etílica do Ácido Láurico: Perspectivas de Aplicação na Produção de Biodiesel**. 86 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

LISBOA, F. S. ROSA DA SILVA, F., RAMOS, L.P., WYPYCH, F. Zinc Monoglycerolate as Highly Active and Reusable Catalyst in the Methyl Transesterification of Refined Soybean Oil, **Catalysis Letters**, v. 143, p. 1235-1239, 2013.

LISBOA, F. S. **Síntese de caracterização de glicerolatos de metais M<sup>+2</sup> (M = Ca, Sr, Ba e Zn) e do sólido superácido HNbMoO<sub>6</sub> e utilização como catalisadores para a produção de ésteres metílicos e etílicos**. 115f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

LISBOA, F. S.; SILVA, F. R.; CORDEIRO, C. S.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Metal Glycerolates as Catalysts of Refined Soybean Oil with Methanol under Reflux Conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 9, p. 1592-1600, 2014.

LÓPEZ GRANADOS, M. L.; ALBA-RUBIO, A. C.; VILA, F.; MARTÍN ALONSO, D.; MARISCAL, R. Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 229-236, 2010.

LUKIC, I.; KESIC, Z.; ZDUJIC, M.; SKALA, D. Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production. **Fuel**, v. 165, p. 159-165, 2016.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MANSIR, N.; TAUFIQ-YAP, Y. H.; RASHID, U.; LOKMAN, I. M. Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. **Energy Conversion and Management**, v. 141, p. 171-182, 2017.

MARCHETTI, J. M.; PEDERNERA, M. N.; SCHBIB, N. S. Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, v. 6, p. 38-43, 2011.

MATHOT, R. E. Vegetable Oils for Internal Combustion Engines. **Engineer**, v. 132, p. 138-139, 1921.

MAXSON, T.; LOGAN, B.; O'BRIEN, S. Performance in diesel and biodiesels of fluorosilicone rubber materials used for automotive quick connector fuel line O-rings and other sealing applications, Society of Automotive Engineers. Special Publications. SP-1611 "Elastomer Technology: Fuels, Oils, Fluids and Thermoplastics", p. 83-91, 2001.

MENDOW, G.; VEIZAGA, N. S.; SÁNCHEZ, B. S.; QUERINI, C. A. Biodiesel production by two-stage transesterification with ethanol. **Bioresource Technology**, v.102, p.10407-10413, 2011.

MERCHANT, S. Q.; ALMOHAMMAD, K. A.; AL BASSAM, A. A. M.; ALI, S. H. Biofuels and additives: Comparative kinetic study of Amberlite IR 120-catalyzed esterification of ethanol with acetic, propanoic and pentanoic acids to produce eco-ethyl-esters. **Fuel**, v. 111, p. 140-147, 2013.

MINAMI, E.; SAKA, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. **Fuel**, v. 85, p. 2479-2483, 2006.

MITTELBAACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel the comprehensive handbook**. 2<sup>nd</sup> Edition. Vienna: Paperback, 2005.

MOLESKI, R.; LEONTIDIS, E.; KRUMEICH, F. Controlled production of ZnO nanoparticles from zinc glycerolate in a sol-gel silica matrix. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 302, p. 246-253, 2006.

MOTOKURA, K.; FUJITA, N.; MORI, K.; MIZUGAKI, T.; EBITANI, K.; KANEDA, K. An acidic layered clay is combined with a basic layered clay for one-pot sequential reactions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 9674-9675, 2005.

MURILLO, S.; MÍGUEZ, J. L.; PORTEIRO, J.; GRANADA, E.; MORÁN, J. C. Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines. **Fuel**, v. 86, p. 1765-1771, 2007.

NANDIWALE, K. Y.; BOKADE, V. V. Process optimization by response surface methodology and kinetic modeling for synthesis of methyl oleate biodiesel over H3PW12O40 anchored montmorillonite K10. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 18690-18698, 2014.

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of fatty acids with short-chain alcohols over commercial acid clays in a semi-continuous reactor. **Energies**, v. 2, p. 1107-1117, 2009.

NEJI, S. B.; TRABELSI, M.; FRIKHA, M. H. Esterification of fatty acid over Tunisian acid activated clay: kinetic study. **Journal of Oleo Science**, v. 60, n. 6, p. 293-299, 2011.

NEWMAN, C.; ZHOU, X.; GOUNDIE, B.; GHAMPSON, T.; POLLOCK, R. A.; ROSS, Z.; WHEELER, M. C.; MEULENBERG, R. W.; AUSTIN, R. N.; FREDERICK, B. G. Effects of support identity and metal dispersion in supported ruthenium hydrodeoxygenation catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 477, p. 64-74, 2014.

NYE, M. J.; WILLIAMSON, T. W.; DESHPANDE, S.; SCHRADER, J. H.; SNIVELY, W. H.; YURKEWICH, T. P.; FRENCH, C. L. Conversion of used frying oil to diesel fuel by transesterification: Preliminary tests. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 60, n. 8, p. 1598-1601, 1983.

NOUREDDINI, H.; ZHU, D. Kinetics of transesterification of soybean oil. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 74, p. 1457-1463, 1997.

NUMWONG, N.; LUENGNARUEMITCHAI, A.; CHOLLACOOP, N.; YOSHIMURA, Y. Effect of SiO<sub>2</sub> pore size on partial hydrogenation of rapeseed oil-derived FAMES. **Applied Catalysis A: General**, v. 441-442, p. 72-78, 2012.

OLKIEWICZ, M.; PLECHKOVA, N. V.; EARLE, M. J.; FABREGAT, A.; STÜBER, F.; FORTUNY, A.; FONT, J.; BENGGOA, C. Biodiesel production from sewage sludge lipids catalysed by Bronsted acidic ionic liquids. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 181, p. 738-746, 2016.

ORGANIZAÇÃO DOS PAÍSES EXPORTADORES DE PETRÓLEO (OPEC, *Organization of the Petroleum Exporting Countries*). **Average annual OPEC crude oil price from 1960 to 2018 (in U.S. dollars per barrel)**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/262858/change-in-opec-crude-oil-prices-since-1960/>>. Acesso em: 10/05/2018

OSATIASHTIANI, A.; DURNDELL, L. J.; MANAYIL, J. C.; LEE, A. F.; WILSON, K. Influence of alkyl chain length on sulfated zirconia catalyzed batch and continuous esterification of carboxylic acids by light alcohols. **Green Chemistry**, v. 18, p. 5529-5535, 2016.

OTADI, M.; SHAHRAKI, A.; GOHARROKHI, M.; BANDARCHIAN, F. Reduction of Free Fatty Acids of Waste Oil by Acid-Catalyzed Esterification. **Procedia Engineering**, v. 18, p. 168-174, 2011.

PAIVA, E. J. M.; GRAESER, V.; WYPYCH, F.; CORAZZA, M. L. Kinetics of non-catalytic and ZnL<sub>2</sub>-catalyzed esterification of lauric acid with ethanol. **Fuel**, v. 117, p. 125-132, 2014.

PAIVA, E. J. M.; STERCHELE, S.; CORAZZA, M. L.; MURZIN, D. Y.; WYPYCH, F.; SALMI, T. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – Kinetic modeling. **Fuel**, v. 153, p. 445-454, 2015.

PALASH, S. M.; KALAM, M. A.; MASJUKI, H. H.; MASUM, B. M.; RIZWANUL FATTAH, I. M.; MOFIJUR, M. Impacts of biodiesel combustion on NO<sub>x</sub> emissions and their reduction approaches. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 473-490, 2013.

PAN, HU; LI, H.; ZHANG, H.; WANG, A.; JIN, D.; YANG, S. Effective production of biodiesel from non-edible oil using facile synthesis of imidazolium salts-based Brönsted-Lewis solid acid and co-solvent. **Energy Conversion and Management**, v. 166, p. 534-544, 2018.

PARLAMENTO EUROPEU. **Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril de 2009**. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0028&from=pt>>. Acesso em: 23/11/2018.

PARLAMENTO EUROPEU. **Relatório sobre o óleo de palma e a desflorestação das florestas tropicais (2016/2222(INI))**. Disponível em: <<http://www.europarl.europa.eu/sides/getDoc.do?pubRef=-//EP//TEXT+REPORT+A8-2017-0066+0+DOC+XML+V0//PT#title2>>. Acesso em: 03/05/2018.

PASUPULETY, N.; REMPE, G. L.; NG, F. T. T. Studies on Mg-Zn mixed oxide catalyst for biodiesel production. **Applied Catalysis A: General**, v. 489, p. 77-85, 2015.

PILOTO-RODRIGUEZ, R.; MELO, E. A.; GOYOS-PEREZ, L.; VERHELST, S. Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: a review. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 2, p. 287-301, 2014.

PIRES, J.; BRASIL, B.; ARAUJO, M. E. M. Reduction of free fatty acids in acidic nonedible oils by modified K10 clay. **Journal of American Chemical Society**, v. 90, p. 555-561, 2013.

PRADHAN, S.; SHEN, J.; EMAMI, S.; MOHANTY, P.; NAIK, S. N.; DALAI, A. K.; REANEY, M. J. T. Synthesis of potassium glyceroxide catalyst for sustainable green fuel (biodiesel) production. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, p. 266-272, 2017.

PRATAS, M.; FREITAS, S. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. **Journal of Chemical Engineering Data**, v. 55, p. 3983-3990, 2010.

REINOSO, D. M.; DAMIANI, D. E.; TONETTO, G. M. Zinc glycerolate as a novel heterogeneous catalyst for the synthesis of fatty acid methyl esters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 308-316, 2014.

REZENDE, M. J.; PEREIRA, M. S. C.; SANTOS, G. F. N.; AROEIRA, G. O. P.; ALBUQUERQUE JR., T. C.; SUAREZ, P. A. Z.; PINTO, A. C. Preparation, characterization and evaluation of brazilian clay-based catalysts for use in esterification reactions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1209-1215, 2012.

RUBIO-CABALLERO, J. M.; SANTAMARIA-GONZALEZ, J.; MERIDA-ROBLES, J.; MORENO-TOST, R.; JIMENEZ-LOPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 91, p. 339 – 346, 2009.

RUKUNUDIN, I. H.; WHITE, P. J.; BERN, C. J.; BAILEY, T. B. A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes. **Journal of American Oil Chemists' Society**, v. 75, p. 563-568, 1998.

SALES-CRUZ, M. ACA-ACA, G.; SANCHEZ-DAZA, O. LOPEZ-ARENAS, T. Predicting critical properties, density and viscosity of fatty acids, triacylglycerols and methyl esters by group contribution methods. In: **20<sup>th</sup> European Symposium on Computer-Aided Process Engineering (ESCAPE 20)**, p. 1-6, 2010.

SANCHEZ, C.; JULIAN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559-3592, 2005.

SANTOS, P. R. S.; WYPYCH, F.; VOLL, F. A. P.; HAMERSKI, F.; CORAZZA, M. L. Kinetics of ethylic esterification of lauric acid on acid activated montmorillonite (SSTx1-b) as catalyst. **Fuel**, v. 181, p. 600-609, 2016.

SCHWAB, A. W.; BAGBY, M. O.; FREEMAN, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. **Fuel**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SRIVASTAVA, A.; PRASSAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

STAMENKOVIC, O. S.; VELICKOVIC, A. V.; VELJKOVIC, V. B. The production of biodiesel from vegetable oils by ethanolysis: Current state and perspectives. **Fuel**, v. 90, p. 3141-3155, 2011.

U. S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION. **EIA's International Energy Outlook 2017 (IEO2017)**. Disponível em:  
<[https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484\(2017\).pdf](https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/0484(2017).pdf)>. Acesso em: 11/05/2018.

VOLL, F. A. P.; KANDA, L. R. S.; CARDOZO FILHO, L.; CORAZZA, M. L. (Liquid + liquid) equilibrium for the system (hydrolyzed palm oil + ethanol + water) for diacylglycerol enrichment. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 58, p. 1-7, 2013.



WALLIS, P. J.; GATES, W. P.; PATTI, A. F.; SCOTT, J. L.; TEOH, E. Assessing and improving the catalytic activity of K-10 montmorillonite. **Green Chemistry**, v. 9, p. 980-986, 2007.

WALTERS, C. C. The origin of petroleum. In: HSU, C. S.; ROBINSON, P. R. (Ed.). **Practical Advances in Petroleum Processing**. New York: Springer, 2006. p. 79-101.

WANG, Z. M.; LEE, J. S.; PARK, J. Y.; WU, C. Z.; YUAN, Z. H. Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, 2007.

WANG, E.; SHEN, J.; WANG, Y.; TANG, S.; EMAMI, S.; REANEY, M. J. T. Production of biodiesel with lithium glyceroxide. **Fuel**, v. 160, p. 621- 628, 2015.

WANG, Y. T.; FANG, Z.; YANG, X. X. Biodiesel production from high acid value oils with a highly active and stable bifunctional magnetic acid. **Applied Energy**, v. 204, p. 702-714, 2017.

WYPYCH, F.; SATYANARAYANA, K. G. **Clay Surfaces: Fundamentals and Applications**. New York: Elsevier Academic Press, 2004.

YAN, S.; MOHAN, S.; DIMAGGIO, C.; KIM, M.; SIMON NG, K. Y.; SALLEY, S. O. Long term activity of modified ZnO nanoparticles for transesterification. **Fuel**, v. 89, p. 2844- 2852, 2010.

YAO, Y. Z.; KAWI, S. Surfactant-treated K10 montmorillonite: a high-surface-area clay catalyst. **Journal of Porous Materials**, v. 6, p. 77-85, 1999.

ZATTA, L.; GARDOLINSKI, J. E. F. C.; WYPYCH, F. Raw halloysite as reusable heterogeneous catalyst for esterification of lauric acid. **Applied Clay Science**, v. 51, p. 165-169, 2011.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid Activated Montmorillonite as Catalysts in Methyl Esterification Reactions of Lauric Acid. **Journal of Oleo Science**, v. 61, n. 9, p. 497-504, 2012a.

ZATTA, L.; NEPEL, A.; BARISON, A.; WYPYCH, F. Montmorillonita Modificada como Catalisador Heterogêneo em Reações de Esterificação (m)etílica de Ácido Láurico. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1711-1718, 2012b.

ZATTA, L. **Argilominerais modificados como catalisadores para reações de esterificação de ácidos graxos**. 175f. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid with methanol. **Applied Clay Science**, v. 80-81, p. 236-244, 2013.

**ANEXO 1 – ARTIGOS PUBLICADOS E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS**

KANDA, L. R. S.; LOPES, A. R.; VOLL, F. A. P.; YAMAMOTO, C. I.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, F. **Uso de propriedades físicas para monitorar os teores de acilgliceróis e ésteres de ácidos graxos na transesterificação metílica do óleo de soja.** ENCONTRO DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 22., 2015, Joinville, Santa Catarina.

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, M. **Layered zinc glycerolate produced "in-situ" into pores of mesoporous silica as catalyst for transesterification reactions.** BRAZILIAN MRS MEETING, 15., 2016, Campinas, São Paulo.

KANDA, L. R. S.; ZATTA, L.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, F. **Evaluation of the ethyl esterification of long chain Free Fatty Acids using montmorillonite-K10 as catalyst.** CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DE BIODIESEL, 6. / CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANTAS OLEAGINOSAS, ÓLEOS, GORDURAS E BIODIESEL, 9., 2016, Natal, Rio Grande do Norte.

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, F. **Kinetic modeling of ethyl esterification using montmorillonite K10 as catalyst.** SIMPÓSIO PARANAENSE DE MODELAGEM, 2., 2016, Curitiba, Paraná.

KANDA, L. R. S.; YAMAMOTO, C. I.; LOPES, A. R.; VOLL, F. A. P.; CORAZZA, M. L.; WYPYCH, F. Density, refractive index and viscosity as content monitoring tool of acylglycerols and fatty acid methyl esters in the transesterification of soybean oil. **Analytical Methods**, v. 8, p. 5619-5627, 2016.

KANDA, L. R. S.; CORAZZA, M. L.; ZATTA, L.; WYPYCH, F. Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst. **Fuel**, v. 193, p. 265-274, 2017.